



Co-intégration de fonctions optiques et microfluidiques sur substrat de verre pour l'analyse en milieu hostile

Elsa Jardinier

► To cite this version:

Elsa Jardinier. Co-intégration de fonctions optiques et microfluidiques sur substrat de verre pour l'analyse en milieu hostile. Optique / photonique. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENT107 . tel-01279409

HAL Id: tel-01279409

<https://theses.hal.science/tel-01279409>

Submitted on 26 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Optique et radiofréquence

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Elsa Jardinier

Thèse dirigée par **Jean-Emmanuel Broquin** et
Co-encadrée par **Davide Bucci**

Préparée au sein de l'**Institut de Microélectronique,
Electromagnétisme et Photonique – Laboratoire
d'Hyperfréquences et de Caractérisation (IMEP-LaHC)**

dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,
Automatisme et Traitement du Signal (EEATS)**

Co-intégration de fonctions optiques et microfluidiques sur verre pour l'analyse chimique en milieu hostile

Thèse soutenue publiquement le **6 décembre 2013**
devant le jury composé de :

Dr. Guy Vitrant

Directeur de Recherche au CNRS, Grenoble, Président

Pr. Nathalie Destouches

Professeur des Universités à l'Université Jean Monnet, Saint-Etienne,
Rapporteur

Dr. Nadège Courjal

Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté, Besançon,
Rapporteur

Dr. Erick Tison

Ingénieur à AREVA, Examineur

Dr. Stéphane Grandjean

Chef de Projet, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze, Invité

Dr. Davide Bucci

Maître de Conférences à INPG, Grenoble, Co-encadrant de thèse

Pr. Jean-Emmanuel Broquin

Professeur des Universités à l'INPG, Grenoble, Directeur de thèse



Aux prochains,

« Le succès n'est pas la clef du bonheur,
c'est le bonheur qui est la clef du succès »

A.Schweitzer

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit d'un travail de trois années passées au laboratoire de l'IMEP-LaHC à Grenoble. Je tiens donc tout d'abord à remercier le directeur du laboratoire, M. Gérard Ghibaudo de m'y avoir accueillie. Je remercie également le CNRS et le CEA Marcoule qui, à travers le co-financement d'une bourse BDI, m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions possibles.

Pour leurs regards d'experts, leurs commentaires constructifs et leur participation à mon jury de thèse, je tiens à remercier :

M. Guy Vitrant pour avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter avec enthousiasme la présidence de ce jury, son premier. Son regard sur mon manuscrit m'a été très utile et bienveillant, reflétant chacune des conversations que j'aie pu partager avec lui au cours de ces trois années. Mme Nathalie Destouches du laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne et Mme Nadège Courjal du laboratoire Femto ST de Besançon pour avoir accepté de rapporter sur mon manuscrit de thèse. Leur intérêt pour mon travail est une source de motivation pour les années à venir. M. Erick Tison d'AREVA, pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit. Son expertise sur l'analyse chimique en environnement nucléaire et ses commentaires lors de la soutenance m'ont été très utiles pour appréhender toute l'importance de ce projet. M. Stéphane Grandjean, du CEA Marcoule qui, en sa qualité de chef de projet, a cru et continue de croire en ce travail et en la collaboration qui lie l'IMEP et le CEA.

Je remercie Davide Bucci et Jean-Emmanuel Broquin qui ont co-dirigé cette thèse. Merci à toi Davide pour ton expertise scientifique et ta pédagogie. Merci pour ta patience, ton humanité, ta gentillesse, ta sensibilité. Merci enfin pour tous tes conseils scientifiques et sur les relations humaines et ta capacité d'écoute. La compréhension dont tu fais preuve et ta capacité à passer sous silence tes propres mésaventures pour te concentrer sur celles des autres me servira d'exemple. Merci à toi Manu pour ta confiance communicative en tes thésards et le soutien que tu nous apportes en toutes circonstances.

Un grand merci à mon co-encadrant du CEA Marcoule Laurent Couston. Tu as toujours su mettre en valeur mon travail et as contribué à renforcer ma confiance en moi et en les autres. Merci pour ton écoute et ta disponibilité à toute épreuve. Ton optimisme et ta positivité lors de nos nombreuses conversations téléphoniques illuminaient mes journées. Merci pour ta gentillesse, pour ta capacité à douter de tout et ton humour. Merci pour tous les récits de voyages que tu m'as fait partager et qui m'ont encouragé à ne pas céder à la peur et au confort et à continuer ma route

pour grandir encore. J'espère que nous aurons l'occasion d'en reparler autour d'une pizza à mon retour. Merci enfin à toi et ta famille pour votre accueil.

Je remercie chaleureusement mes collaborateurs du CEA Marcoule. Merci à Alastair Magnaldo, pour ses réponses à toutes mes questions de microfluidique, pour ses idées fusantes et son enthousiasme. Merci à Fabrice Canto et Laurent Guillaume, pour leur aide précieuse lors des tests en environnement actif, pour leur disponibilité, leur accueil, leur humour. Plus généralement, merci pour tous les conseils que vous m'avez prodigué et pour votre aide sur mon manuscrit et mes présentations. Mes séjours à Marcoule ont toujours été un grand plaisir grâce à vous tous et aux conversations que nous avons partagé, sur les voyages, les vans, les films, mais aussi les cotons tiges, la Chine et Prague... Tu... Tu comprends ?

Merci enfin à Danièle Roudil, de la CETAMA, pour ses conseils et sa participation à toutes les étapes de cette thèse, pour ses commentaires constructifs et sa confiance.

J'ai été très fière de faire partie de ce projet et de cette collaboration simple, honnête et amicale. Longue vie à elle !

Ce travail aurait été bien plus simple sans tous les déboires qu'un technologue rencontre sur son chemin. Il aurait aussi été bien moins riche et amusant. Il est donc fondamental pour moi de remercier ceux sans qui ma thèse aurait été comme une rose sans épine et sans parfum : Aude Bouchard, responsable de la plateforme technologique et Gregory Grosa, responsable de la plateforme de caractérisation optique. Merci à toi Aude pour ton dévouement, ton professionnalisme et ta disponibilité. Malgré les nombreuses tâches qui t'incombent tu as toujours su prendre le temps pour des manips d'urgence ou au long cours, et il a été très agréable de travailler à tes côtés. Merci à toi Greg pour ton aide précieuse et moqueuse, toi aussi toujours au poste. Tes commentaires drôles et acerbes, s'ils m'ont parfois agacée, m'ont aidé à prendre du recul sur mes erreurs et à avancer. Merci aussi pour ton courage culinaire qui nous a permis de partager de sympathiques conversations au resto U ou tu m'a presque donné envie de voir un jour Star Wars... Enfin peut-être, un jour.

Toujours réactives, toujours disponibles, toujours souriantes, aimables et expertes, un grand merci aux gestionnaires, RH et secrétaires : Dalhila Alouani, Annaïck Moreau, Valérie Miscioscia, Joëlle Paparella et Isabelle Michellin, Chahla Domenget et Anne Dupuy. Votre aide nous est précieuse, votre gentillesse et votre efficacité rendent agréables toutes les démarches administratives.

Merci aux hommes et femmes en bleu, merci à l'équipe technique du CIME et particulièrement à Delphine Constantin et Stéphane Lithaudon pour leur aide précieuse sur les procédés de gravure en salle blanche. Grâce à vous, j'ai toujours réussi à cohabiter avec feu le bâti de RIE, malgré ses

caprices. Merci également à Corinne Perret du CIME-PTA et Martine Gris pour leur aide sur la machine d'alignement/collage.

Merci à Benjamin Mazé et Stéphane Gluck de A2PS pour leurs conseils en général et leur aide concernant la « connectivisation » des échantillons en particulier. Merci de vous être rendus disponibles malgré vos emplois du temps de startups.

Merci à tous les membres du CEA Marcoule qui ont participé à ce projet : Jacques Dauby, Corinne Dumont et Ingrid Rumaux du LT1 qui m'ont aidé pour la préparation des solutions chimiques, Christan Fédérici du SPR, Magalie Tribet et Sylvain Peuget du DTCD qui m'ont éclairé sur la tenue du verre aux radiations et à l'altération chimique, Alexandre Ruas et Nathalie Herlet du DRCP pour leur confiance en ce projet.

Un grand merci à tous les enseignants qui m'ont fait confiance et m'ont fait bénéficier de leur expérience lors de mon monitorat : merci à Nathalie Mathieu, Julien Poette, Davide Bucci, Jean-Emmanuel Broquin, Valier Poydenot, Irina Ionica, Quentin Rafhay et Béatrice Cabon. Merci à Sophie Cornu et Kamel Mahfoudhi pour leur aide technique précieuse sur les TP d'électronique et de physique, à Delphine Constantin et Stéphane Lithaudon en TP de salle blanche et à Aurélien Morales en TP d'optique.

Je souhaite remercier tous les membres de l'équipe photo-fleisch qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse. Par ordre alphabétique, merci à Lionel Bastard, Marco Casale, Amélie Creux, Bertrand Charlet, Sandie DeBonnault, Fabien Geoffray, Elise Ghibaudo, Elodie Jordan, Hana Ouslimani, François Parsy et Armin Schimpf.

Merci à mes co-bureau et ex co-bureau Mehdi, Jérôme, Carlos, Luca, François, Hana, Tapas, Friedericke, Marcus, Abderazack, pour tous ces moments partagés, riches en émotions. Merci Mehdouche parce que tu es drôle et parce que tu es enthousiaste et pour les cappucinos deux sucres du midi, merci de m'avoir laissé mon illusion d'être la chef du bureau. Jérôme pour ta timidité et ta détermination, pour les randos et les châtaignes. Carlos, Luca, Jérôme et François (et Elodie !), merci pour les parties de foot n'importe-comment-mais-c'est-ça-qu'est-marrant. Merci Hana et Fred, pour votre culture, votre finesse, votre élégance et votre curiosité. Merci Dr Freddie Froufrou de me laisser t'appeler Freddie Froufrou, j'attends avec impatience de lire ton premier roman (mais traduit par contre svp). A Abderazack pour ses discours surréalistes, qui participait plus qu'il ne le croit à la cohésion du groupe. Et enfin à François co-bureau de toujours, pour ces trois années sans heurt et sans reproche !

Merci à ma presque co-bureau de l'autre côté du couloir, merci à Amélie pour nos discussions sur nos doutes et déboires, autour d'un rhum arrangé ou d'un magret de canard.

Merci à tous mes collègues thésards et amis Grenoblois pour les randos, le ski, les restos, la samba, le cinéma, le yoga, les jeux, les bières, les scones au café anglais, ... : Amélie, Flora, Elodie, Sandie, Evanaska, Mehdi, Jérôme, Carlos, Luca, Marco, Fabien, Vincent, Vitor, Pierre, Bruno, Diana, Amélie, Sylvain, Julien, Romain, Rémy, Alex.

Merci à Cécile pour nos longues discussions et son soutien inconditionnel. Merci à Ségo et Noé pour leur amitié longue distance.

Merci à ma famille, merci à mes parents, merci à mes sœurs, merci pour tout, mais par où commencer ? Merci pour le soutien que vous m'apportez et m'avez toujours apporté. Merci Papa d'avoir persévéré dans mon apprentissage des maths et de la physique malgré les jets de stylos et les cris, ça valait peut-être le coup après tout. Merci Maman, sans toi je me serais sentie bien nue le jour de ma soutenance !

Enfin merci à toi, mon Fransou. Merci pour ton amour, merci pour ta sensibilité, merci de toujours savoir me rassurer. La thèse est une aventure humaine riche en découvertes et en doutes. Les vivre et les partager ensemble est une merveille du quotidien. « Et maintenant, on va où ? »

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I Contexte, état de l’art et objectifs.....	5
Sommaire.....	5
Introduction	5
I.1 Cycle du combustible nucléaire.....	6
I.1.1 Historique [3].....	6
I.1.2 Cycle du combustible et déchets	9
I.1.3 Stratégie française du traitement-recyclage.....	11
I.2 Miniaturisation de l’analyse chimique des procédés de traitement-recyclage	15
I.2.1 Enjeux et défis d’une miniaturisation de l’analyse chimique	15
I.2.2 Techniques de fabrication de systèmes microfluidiques	17
I.2.3 Fonctions microfluidiques pour le prélèvement et la préparation d’un échantillon ...	20
I.2.4 Conclusion.....	22
I.3 Méthodes de détection des actinides en vue d’une miniaturisation.....	22
I.3.1 Etat de l’art et choix d’une méthode de détection	23
I.3.2 L’optique intégrée	30
Conclusion et objectifs	34
Chapitre II Etude théorique et dimensionnement	37
Sommaire.....	37
Introduction	37
II.1 Théorie.....	37
II.1.1 Rappels sur la spectrométrie d’absorption.....	37
II.1.2 Rappels sur la propagation guidée.....	42
II.1.3 Propagation et interaction dans un milieu absorbant.....	48
II.2 Dimensionnement.....	55
II.2.1 Choix d’un élément chimique modèle des actinides	55
II.2.2 Guides diffusés dans le verre BF33	57
II.2.3 Modicité et interaction fluide / onde guidée dans un guide à nanocanal	62
II.2.4 Les guides à nanocanal pour l’analyse chimique	70
Conclusion.....	71
Chapitre III Réalisation et caractérisation d’un guide à nanocanal sur verre	73
Sommaire.....	73
Introduction	74
III.1 Etude pour la réalisation de canaux micro et nano-fluidiques sur substrat de verre	74

III.1.1	Gravure de canaux et accès fluidiques	74
III.1.2	Encapsulation	79
III.1.3	Ecoulement dans un nanocanal sur substrat de verre	82
III.2	Fabrication d'un guide à nanocanal	84
III.2.1	Guides droits et accès microfluidiques	85
III.2.2	Guide plan et nanocanal	86
III.2.3	Collage moléculaire du guide à nanocanal et polissage	88
III.2.4	Paramètres de fabrication du dispositif final	91
III.3	Propriétés optiques du guide à nanocanal	92
III.3.1	Modicité et forme du champ	92
III.3.2	Pertes d'insertion	94
III.4	Le guide à nanocanal pour la spectrométrie d'absorption	97
III.4.1	Objectifs	97
III.4.2	Outils et produits chimiques	97
III.4.3	Faisabilité d'une mesure spectrophotométrique et courbe d'étalonnage	99
III.4.4	Caractérisation du guide à nanocanal comme capteur chimique	103
	Conclusion	115
Chapitre IV Perspectives : guides à nanocanal enroulés et mesures en environnement radioactif ..		117
Sommaire		117
Introduction		117
IV.1	Vers une amélioration des performances du capteur : étude de guides courbes	119
IV.1.1	Objectifs de l'étude des guide courbes : réalisation d'un guide enroulé	119
IV.1.2	Théorie et modélisation de la propagation dans un guide courbe	120
IV.1.3	Réalisation de guides courbes à nanocanal et réservoirs	130
IV.1.4	Caractérisation de guides courbes à nanocanal et réservoirs	136
IV.2	Premiers pas vers une analyse sur site nucléaire	141
IV.2.1	Premiers tests de mesure sous sorbonne	141
IV.2.2	Endurance du capteur en environnement nucléaire	147
	Conclusion	150
Conclusion générale		153
ANNEXE 1 : Table de Student		157
Bibliographie		159

Introduction générale

La présente thèse est le fruit d'un travail de doctorat de trois années (d'octobre 2010 à octobre 2013) mené au laboratoire d'optique intégrée de l'IMEP-LaHC à Grenoble et en partenariat avec le DRCP du CEA Marcoule à Bagnols-sur-Cèze. Il se place dans un contexte aux enjeux multiples, tant environnementaux, qu'économiques, sociaux voire politiques : la gestion des combustibles nucléaires usés.

L'énergie nucléaire, encore largement associée à son passé militaire génère en effet bien des débats sur la sûreté des installations, la toxicité des déchets et leur stockage. Si le nucléaire civil n'a pas l'exclusivité de la dangerosité industrielle, il présente la particularité d'engager les populations sur plusieurs générations. Cette gestion à très long terme (au-delà du millénaire) nécessite une prise de responsabilité sans égale de la part des scientifiques et des politiques. La recherche amont (fondamentale) comme la recherche aval (application industrielle) doivent donc aider les politiques dans le choix d'une démarche énergétique pour les besoins du moment et dans l'anticipation de l'avenir.

Les engagements de la France en terme de non-prolifération du nucléaire et de traitement-recyclage poussé conduisent aujourd'hui les chercheurs à imaginer les usines de traitement-recyclage de demain. De la recherche à l'industrialisation, l'analyse chimique joue un rôle transverse incontournable s'appliquant par exemple à la mise au point de nouvelles molécules aux propriétés spécifiques, à l'optimisation des appareils du génie-chimique, ainsi qu'au contrôle du bon fonctionnement des procédés industriels.

Les sciences analytiques ont pour cela spectaculairement progressé un cours de ces 20 dernières années, en particulier dans le domaine de l'instrumentation avec des équipements de laboratoire de plus en plus polyvalents à des coûts plus abordables (fluorescence X, spectroscopie de masse ou optique). Les méthodes de traitement de l'échantillon avant mesure restent cependant chronophages et génératrices d'importants volumes d'effluents complexes (annuellement, plusieurs m³ pour des colonnes de séparation chromatographique à l'usine de traitement-recyclage de La Hague). Ces deux aspects conduisent à des coûts élevés de l'analyse chimique, notamment pour le nucléaire où le confinement poussé reste de rigueur. De plus, le délai entre le prélèvement de l'échantillon et son analyse au laboratoire restreint le résultat au contrôle de qualité et minimise son rôle en matière de pilotage de procédé et de sécurité [1]. Cet aspect de l'analyse est d'autant plus vrai que les instruments du génie chimique gagnent en rapidité et que le procédé

devient complexe. Dans de telles circonstances, l'analyse en ligne apparaît depuis longtemps comme une méthode de choix. Elle se heurte cependant au problème de la complexité chimique des échantillons qui conduit à des procédures de préparation complexes (dilution, complexation, concentration, séparation et dissolution). Dans l'industrie nucléaire, l'analyse en ligne est rendue plus ardue avec le vieillissement accéléré des sondes de mesure soumises à un environnement corrosif et radiatif. Cet aspect nuit à leur longévité et augmente donc l'exposition du personnel lors des opérations coûteuses de maintenance.

En regard de l'activité radiologique des solutions, la miniaturisation des méthodes analytiques est donc l'un des principaux enjeux des recherches actuelles. Cependant, une telle miniaturisation n'est pas simple et requiert un large panel de compétences s'étendant de l'échantillonnage à la micro-mesure en passant par la préparation physico-chimique de l'échantillon à échelle réduite.

On décèle alors toute l'importance d'un partenariat multidisciplinaire entre les acteurs de la chimie analytique et de l'industrie nucléaire (CEA Marcoule), et ceux de la micro-fabrication et de l'instrumentation physique (IMEP-LaHC). Le projet ayant abouti à cette thèse est né d'une idée de Laurent Couston, qui souhaitait revisiter les techniques d'analyse chimique par effet de lentille thermique. Un projet de DRT (diplôme de recherche technologique) s'est donc mis en place en 2006 en collaboration avec l'IMEP-LaHC. Devant le potentiel de ces travaux menés par Fabrice Canto, Jean-Emmanuel Broquin et Davide Bucci ont proposé un sujet de thèse, mené à bien par Armin Schimpf [2], pour démontrer la faisabilité de mesures de concentration à l'aide d'un capteur optique et fluide intégré sur verre, basé sur l'effet de lentille thermique. Afin d'aller encore plus loin dans l'intégration et dans la diminution des volumes et des limites de détection, le CEA et le CNRS ont cofinancé l'étude que nous menons ici, sous la direction de Jean-Emmanuel Broquin et Davide Bucci pour la co-intégration de fonctions optiques et microfluidiques sur verre pour l'analyse en milieu hostile. La présente thèse expose les objectifs, les résultats et les perspectives. Elle est organisée en quatre chapitres.

Le premier rappelle le contexte du traitement-recyclage du combustible utilisé en France et introduit les enjeux d'une miniaturisation de l'analyse chimique dans ce contexte. La pertinence de la microfluidique sur substrat de verre pour une analyse sur des volumes de l'ordre du pico au nanolitre y est également démontrée à travers la présentation des techniques de fabrications de micro-canaux et de leurs applications. Un état de l'art des méthodes, récentes ou en développement, de détections des cations radioactifs est ensuite établi en vue de leur miniaturisation. Cet état de l'art nous permet en particulier de justifier notre choix de la spectrométrie d'absorption moléculaire. Nous concluons sur l'intérêt de l'optique intégrée sur verre pour la réalisation d'un capteur spectrophotométrique.

Le second chapitre est dédié à la conception et au dimensionnement d'un tel capteur. Nous y exposons tout d'abord les bases de la spectrométrie d'absorption et de l'optique guidée. Un état de l'art des différentes interactions fluide/onde guidée qu'elle permet nous amène ensuite à dimensionner une structure maximisant cette interaction. Sa pertinence pour la mesure spectrophotométrique est enfin évaluée.

Le procédé de fabrication de cette structure est exposé au chapitre 3. Nous y rappelons dans un premier temps les techniques de réalisation de micro et nano canaux sur verre, puis étudions les contraintes introduites par la co-intégration de structures optiques et fluidiques. La caractérisation du dispositif est ensuite présentée. Nous nous intéressons dans un premier temps à ses caractéristiques optiques puis déterminons, à l'aide d'une étude statistique, ses performances pour l'analyse spectrophotométrique.

Le quatrième chapitre concerne quant à lui les perspectives de ce travail. Nous ouvrons notamment la voie à une amélioration de la limite de détection du capteur et à des mesures en environnement radioactif.

Chapitre I Contexte, état de l'art et objectifs

SOMMAIRE

Introduction	5
I.1 Cycle du combustible nucléaire.....	6
I.1.1 Historique [3].....	6
I.1.2 Cycle du combustible et déchets	9
I.1.3 Stratégie française du traitement-recyclage.....	11
I.2 Miniaturisation de l'analyse chimique des procédés de traitement-recyclage	15
I.2.1 Enjeux et défis d'une miniaturisation de l'analyse chimique	15
I.2.2 Techniques de fabrication de systèmes microfluidiques	17
I.2.3 Fonctions microfluidiques pour le prélèvement et la préparation d'un échantillon ...	20
I.2.4 Conclusion.....	22
I.3 Méthodes de détection des actinides en vue d'une miniaturisation.....	22
I.3.1 Etat de l'art et choix d'une méthode de détection	23
I.3.2 L'optique intégrée	30
Conclusion et objectifs	34

INTRODUCTION

Ce premier chapitre présente le contexte de ce travail de thèse, à savoir la miniaturisation de l'analyse chimique des procédés de séparation du combustible nucléaire usé. Nous y présentons tout d'abord le cycle du combustible nucléaire, les procédés du traitement-recyclage du combustible usé et leur analyse chimique. Nous y introduisons ensuite les enjeux de la miniaturisation d'une telle analyse. Nous exposons l'état de l'art des techniques permettant d'aboutir à une telle miniaturisation, leurs principes et procédés de fabrication. Enfin, nous nous concentrons sur les possibilités de détection intégrée des actinides en solution.

I.1 CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

I.1.1 Historique [3]

En 1895, Röntgen découvre les rayons X en plaçant la main de sa femme (entre autres) entre un tube cathodique et une plaque photographique. Très vite, sa découverte suscite l'engouement, avec les premières applications en imagerie médicale. En 1896, Becquerel étudie la phosphorescence et tente de comprendre ses relations avec les rayons X. A cette fin, il expose des sels phosphorescents au soleil, dont des sels d'uranium, et les met en contact avec des plaques photographiques enveloppées dans un papier noir. Il place les sels sur la plaque et montre que seul l'uranium l'impressionne. Lorsque, pendant quelques jours, le ciel est gris, Becquerel range des sels d'uranium non exposés et une plaque enveloppée dans le même tiroir. Quand le temps lui permet d'expérimenter à nouveau, il développe la plaque afin de vérifier qu'elle est toujours vierge. Cependant, contrairement à ses attentes, il découvre que la plaque a été impressionnée par les sels d'uranium non exposés. Plus tard, il répète l'expérience avec des sels d'uranium non phosphorescents et montre qu'un rayonnement est bien produit et qu'il persiste, contrairement au phénomène de phosphorescence. Il appelle ces rayonnements des rayons uraniques.

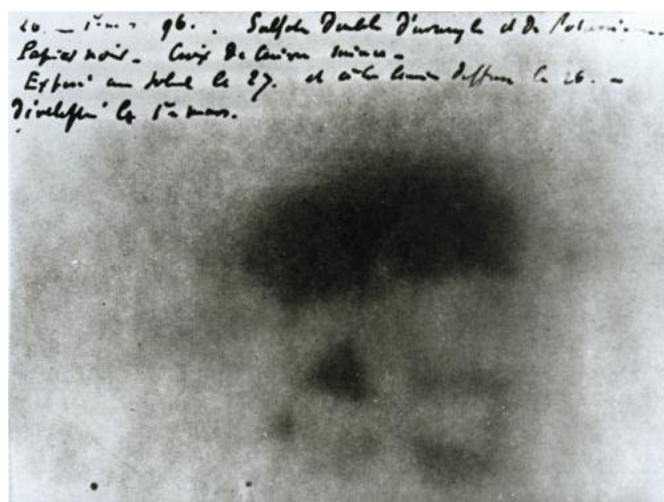


Figure I.1 : Image d'une croix de Malte en cuivre impressionnée sur une plaque photographique par des sels d'uranium dans l'obscurité, lors d'une expérience de Becquerel en 1896 (d'après [4]).

En 1898, Pierre et Marie Curie s'aperçoivent que deux matériaux contenant de l'uranium (la pechblende et la chalcopite) produisent plus de rayons uraniques que l'uranium lui-même. Ils découvrent alors le radium et le polonium, et utilisent pour la première fois le mot « radioactivité ». L'explication de son mécanisme n'arrive cependant qu'en 1903, lorsque Frederick Soddy découvre qu'un atome peut être transmuté en un autre par émission de rayonnements. Il nomme radioactivité α celle qui fait descendre l'élément de deux crans dans le tableau de Mendeleïev par émission d'un atome d'hélium chargé positivement ; radioactivité β (aujourd'hui appelée β^-) celle qui le fait monter d'un cran et est accompagnée de l'émission d'un électron ; et radioactivité γ celle qui s'accompagne de l'émission d'un photon et ne change pas

l'élément. Il découvre également que deux atomes peuvent présenter les mêmes propriétés chimiques et électriques (même nombre de protons) mais présenter des masses atomiques différentes : c'est le concept d'isotope. Il est alors en mesure d'introduire la période d'un isotope radioactif, durée après laquelle sa probabilité de survie est égale à $\frac{1}{2}$. Les découvertes du noyau atomique par Rutherford et Bohr en 1911, et du neutron par Chadwick en 1932 améliorent encore la compréhension du phénomène de radioactivité et accélèrent les découvertes. Ainsi, en 1934, Irène et Frédéric Joliot-Curie montrent qu'en bombardant une cible d'aluminium avec des particules α , un atome de phosphore est produit, accompagné de l'émission d'un neutron, puis se désintègre en silicium avec émission d'un électron positif ou positon (radioactivité β^+) : la radioactivité artificielle est découverte [3,4]. C'est cette même année que Fermi a l'idée géniale de bombarder des cibles avec des neutrons au lieu des particules α ou des protons : électriquement neutres, les neutrons pénètrent plus facilement les noyaux et facilitent leur transformation. Enrico Fermi cherchait à prouver l'existence d'éléments transuraniens, c'est-à-dire d'éléments de numéro atomique supérieur à celui de l'uranium (92) qui ne seront effectivement mis en évidence qu'en 1940 par Seaborg. Cependant, de nombreuses équipes répètent ces expériences et, en 1938, au lieu de montrer que le bombardement de l'uranium par des neutrons produit des éléments plus lourds, Lise Meitner et Otto Hahn découvrent qu'il provoque au contraire la fission de l'uranium en deux éléments plus légers, s'accompagnant d'un important dégagement d'énergie (voir Figure I.2.).

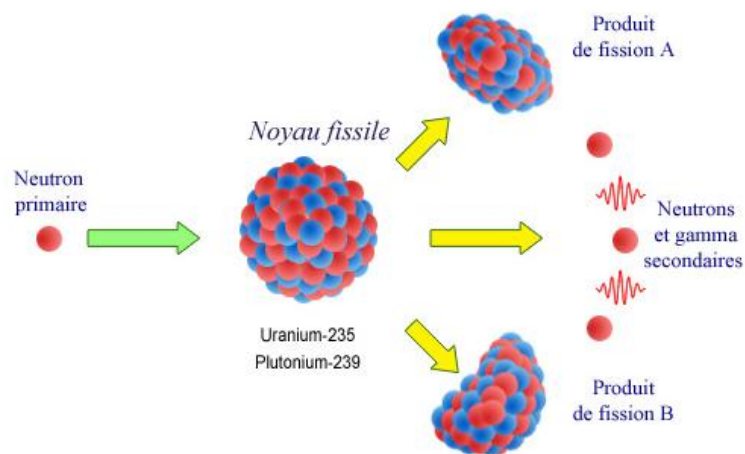


Figure I.2 : Principe de la fission (d'après [4]).

La preuve physique de cette fission est apportée par Frédéric Joliot, qui très vite (1939) a l'idée de produire une réaction en chaîne : l'uranium contenant plus de neutrons que ses produits de fission, la fission doit s'accompagner de l'émission de 2 ou 3 neutrons (2,4 statistiquement) qui peuvent à leur tour fissionner un second atome d'uranium, et ainsi de suite. Dans des conditions bien particulières, il serait alors possible de produire une très grande quantité d'énergie, voire une arme nucléaire. Interviennent alors les concepts de ralentissement des neutrons (plus le neutron

est lent, plus sa section efficace est importante) à l'aide d'un autre élément appelé modérateur, et de criticité qui permet de maintenir une réaction en chaîne sans provoquer son emballement qui résulterait en une explosion. L'invasion de la France par l'Allemagne entraîne l'arrêt des expériences de l'équipe Joliot, et c'est Enrico Fermi qui réalise la première réaction en chaîne en 1942 avec de l'uranium modéré au graphite à Chicago [3,4]. Ce premier réacteur nucléaire a vu le jour dans le cadre du projet Manhattan, qui aboutira à la réalisation des deux bombes atomiques qui détruiront les villes de Hiroshima et Nagasaki au Japon en 1945.

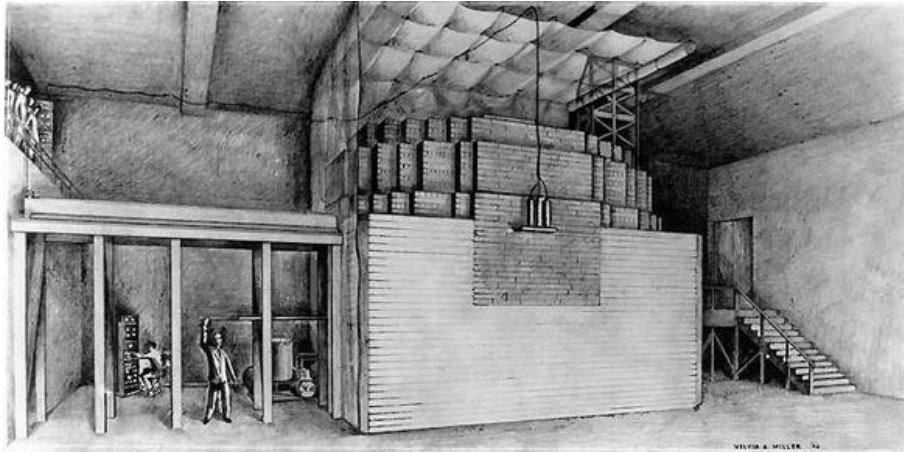


Figure I.3 : Dessin d'architecte de la pile Chicago 1, premier réacteur nucléaire. Des barres d'uranium et d'oxyde d'uranium constituent le combustible et sont empilées avec du graphite qui joue le rôle de modérateur. A gauche, une barre de cadmium, absorbant fortement les neutrons, peut être insérée afin de stopper la réaction en chaîne. (D'après [4]).

Cette même année, le commissariat à l'énergie atomique (CEA) est créé par Charles de Gaulle, et Frédéric Joliot en accepte la direction scientifique. Les premiers réacteurs construits alors visent principalement à produire du plutonium afin de se munir de l'arme nucléaire, on les appelle des réacteurs de première génération. En 1951, la première production d'électricité d'origine nucléaire est réalisée aux Etats-Unis et en 1953, dans un contexte de course à l'armement en pleine guerre froide Eisenhower, dans son discours « atoms for peace » [5], propose de favoriser le nucléaire civil afin de permettre à tous de profiter pacifiquement de ce demi-siècle de découvertes. En France, des réacteurs de seconde génération sont ainsi développés à partir des années 70 afin de réduire sa dépendance énergétique vis-à-vis des pays pétroliers. Ce sont principalement des réacteurs à eau pressurisée (REP) ou bouillante (REB), qui constituent 90% des réacteurs utilisés actuellement dans le monde pour la production d'énergie [6]. Les accidents de Three Mile Island aux Etats-Unis en 1979 et de Tchernobyl en 1986 poussent les industries au développement de la sûreté nucléaire avec la troisième génération de réacteurs dits « évolutionnaires », parmi lesquels l'EPR, un REP amélioré, aujourd'hui en construction à Flamanville en France.

Actuellement, l'essentiel des efforts de recherche se tourne vers la quatrième génération, dite « révolutionnaire » qui vise à retraiter plus efficacement les « matières valorisables » et déchets,

grâce aux réacteurs à neutrons rapides (RNR) notamment, permettant de produire plus de matière fissile que consommée (surgénération), et de « brûler » certains transuraniens [6].

La production d'énergie à partir de matières premières s'accompagne nécessairement d'une transformation totale ou partielle des produits concernés. Le taux de transformation varie de presque 100% (pétrole ou gaz) à quelques pourcents (5% massique pour le combustible nucléaire). A très faible volume de matière première consommée et transformée, le combustible nucléaire n'en demeurent pas moins extrêmement dangereux voire même durablement dangereux. La France s'est engagée dès les années 70 dans une politique d'optimisation des ressources minières et de minimisation du risque par un traitement chimique du combustible destiné à séparer les matières valorisables (uranium et plutonium) et les déchets hautement toxiques (actinides mineurs et produits de fission). Le paragraphe suivant traite du cycle du combustible nucléaire, des déchets et de leur traitement-recyclage.

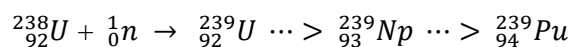
I.1.2 Cycle du combustible et déchets

I.1.2.1 Cycle du combustible

De l'extraction du minerai pur au traitement-recyclage du combustible utilisé, le cycle du combustible est constitué de 3 étapes : l'amont, l'aval et l'utilisation effective du combustible dans le réacteur.

En amont du cycle, l'uranium naturel est extrait puis il est purifié et converti en un élément gazeux, l'hexafluorure d'uranium (UF_6), en vue de l'enrichissement du minerai en matière fissile (^{235}U) par diffusion gazeuse et par centrifugation. L'uranium naturel ne contenant que 0,7% de ^{235}U , une réaction en chaîne ne peut être maintenue dans les réacteurs actuels (REB et REP). La teneur en isotope fissile 235 de l'uranium doit donc être sensiblement augmentée (ou enrichie) pour passer de 0,7% à 3-5%. Il en résulte une partie enrichie en ^{235}U , utilisée comme combustible dans les réacteurs actuels et une partie appauvrie qui ne peut être recyclée que dans les RNR. Une fois enrichi, l'uranium est converti en une poudre de dioxyde d'uranium (UO_2) comprimée pour former des pastilles qui sont ensuite empilées dans des tubes d'un alliage de zirconium et d'étain (le zircalloy), connu pour sa résistance à la corrosion et sa faible absorption neutronique [7]. Ces assemblages combustibles sont alors introduits dans le réacteur et y restent entre 3 et 5 ans [7], jusqu'à ce que le processus de réaction en chaîne ne puisse plus être maintenu.

Le plutonium 239 fissile inexistant à l'état naturel peut être produit à partir de l'uranium 238 fertile selon la réaction :



$\cdots >$ Désintégration β^-

Il peut également être utilisé comme combustible soit dans des RNR, soit sous forme de combustible MOX (pour mixed-oxide), un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (autour de 6%) pouvant représenter un tiers du combustible des REP et REB.

Une fois « usé », le combustible est retiré du réacteur pour être refroidi en piscine de désactivation (un bassin rempli d'eau ayant pour fonction d'entreposer le combustible usé en attendant qu'il perde une partie de sa radioactivité et de sa puissance thermique). Au terme de 2 mois à 1 ans, la réduction de la radioactivité et donc de la température permet au combustible d'être définitivement stocké ou retraité [4,7]. On entre alors dans la troisième étape dite de l'aval du cycle. Deux stratégies peuvent alors être choisies [8] :

- Le combustible usé, après une seconde période de refroidissement, est stocké comme déchet ultime et n'est pas retraité : c'est le cycle ouvert.
- Le combustible usé est retraité et recyclé, le cycle est alors dit fermé (tel que présenté Figure I.4). C'est la voie qu'a choisie la France.

Certains pays choisissent de différer leur décision en élargissant la seconde période de désactivation en piscine de plusieurs dizaines d'années. Cela nécessite une capacité de stockage intermédiaire importante mais facilite le stockage définitif des déchets dont la radioactivité a pu décroître. Les enjeux de ces stratégies sont multiples : choix politique, économique, sécuritaire (peur de la prolifération) ou encore environnemental. Certains déchets ne peuvent effectivement pas être recyclés et doivent donc être définitivement stockés.

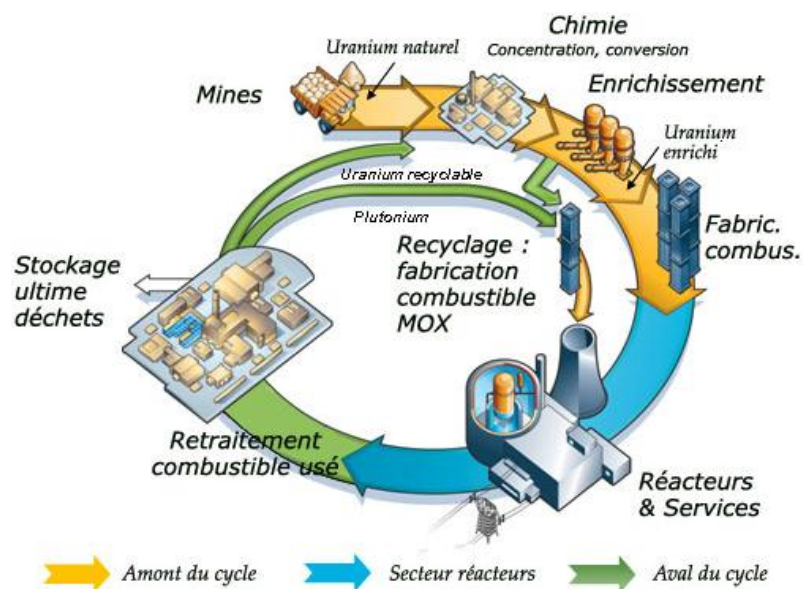


Figure I.4 : Cycle du combustible. D'après [4].

I.1.2.2 Déchets radioactifs

D'après la loi française, « on appelle déchet radioactif toute matière anthropique qui contient des radionucléides naturels ou artificiels dont l'activité ou la concentration justifie un contrôle de

radioprotection et pour laquelle aucune utilisation ultérieure n'est prévue » [9]. On considère alors les déchets à vie courte, dont la période de l'isotope prépondérant n'excède pas 30 ans, et les déchets à vie longue qui ont une période de plus de 30 ans et pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers d'années.

Ces déchets peuvent être classés en 4 catégories [2,8,9], selon leur activité (nombre de désintégrations par seconde) : très faible activité (TFA), moyenne activité à vie courte (MA-VC), faible activité à vie longue (FA-VL), moyenne activité à vie longue (MA-VL), et haute activité (HA).

En 2007, ces derniers ne représentaient que 0,2% du volume des déchets produits en France mais 94,98% de leur radioactivité totale [4]. L'essentiel de la radioactivité du combustible utilisé en sortie du réacteur provient des produits de fission à vie courte et explique son entreposage en piscine. Les transuraniens – essentiellement le plutonium et des actinides dit mineurs, parmi lesquels le neptunium, l'américium ou le curium – peuvent quant à eux posséder des durées de vie pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années et sont fortement radioactifs. Ils représentent l'essentiel de la radioactivité du combustible utilisé après 1000 ans [11].

I.1.3 Stratégie française du traitement-recyclage

Si un cycle fermé est considéré, les déchets à haute activité peuvent être séparés en deux groupes : les déchets ultimes et les matières valorisables qui peuvent être séparées et retraitées. Les réacteurs actuels utilisent principalement du ^{235}U faiblement enrichi comme combustible. Après son passage en réacteur, des produits de fission, des actinides mineurs et du ^{239}Pu sont produits selon les proportions présentées Figure I.5 :

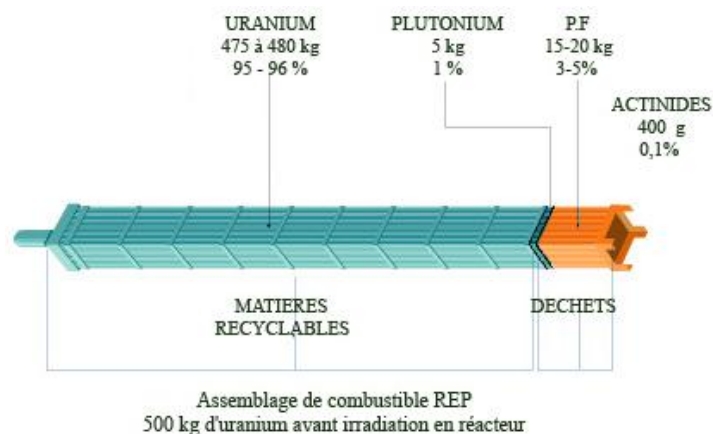


Figure I.5 : Composition de l'assemblage après irradiation [4].

En cycle fermé, l'uranium et le plutonium extraits peuvent être retraités et réutilisés comme combustibles (^{235}U ou MOX) : ils sont donc appelés « matières valorisables ». En revanche, les produits de fission et les actinides mineurs ne sont pas fissionables et sont, pour l'instant, considérés comme des « déchets ultimes ». On appelle « déchet ultime » un « déchet qui n'est pas susceptible

d'être traité dans les conditions économiques et techniques du moment, pour en extraire la part valorisable ou pour en réduire son caractère polluant ou dangereux » [9].

La loi de 1991 (loi Bataille) sur les déchets nucléaires a défini trois axes de recherche principaux, repris par la loi de 2006 [1] :

- « la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets,
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains,
- l'étude des procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets ».

L'axe 1 de séparation/transmutation des radioéléments permet non seulement le recyclage des déchets mais facilite aussi les axes de conditionnement et de stockage. Les procédés de séparation du combustible usé sont détaillés ci-après.

1.1.3.1 Le procédé industriel Purex

Le procédé PUREX [4,11] (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) décrit sur la Figure I.6 permet de séparer l'uranium du plutonium et des actinides mineurs/produits de fission par extraction liquide/liquide.

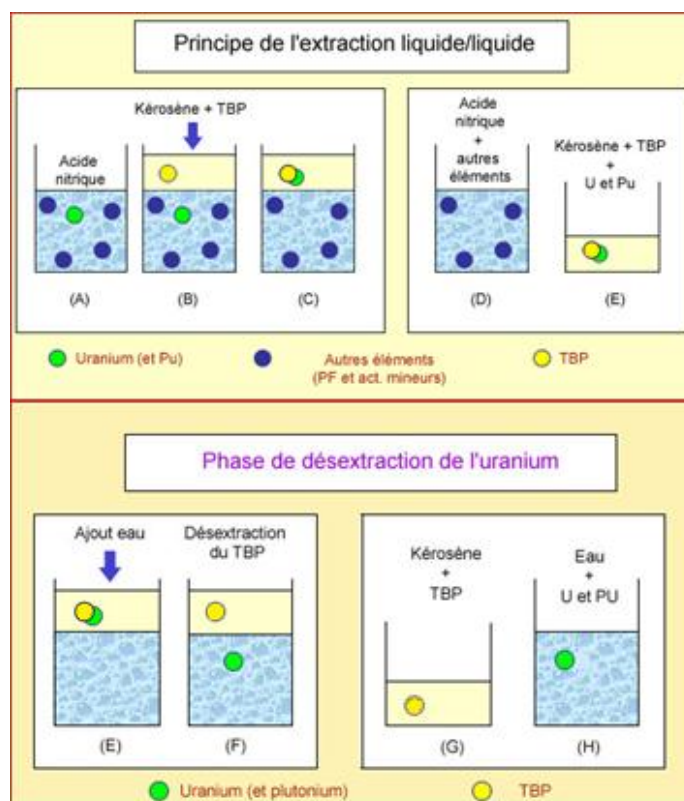


Figure I.6 : Procédé PUREX [4].

Le combustible utilisé est tout d'abord dissout dans une solution d'acide nitrique bouillant (A) puis un mélange huileux de kérosène (hydrophobe) contenant du tributylphosphate (TBP), une molécule agissant comme extracteur d'uranium et de plutonium en milieu très acide, est ajoutée (B). Le mélange est alors agité, l'U et le Pu sont captés par le TBP, puis après un certain temps de repos, le mélange huileux se sépare naturellement de la solution nitrique qui contient toujours les produits de fission et actinides mineurs indésirables (en bleu dans la Figure I.6) (C). Pour séparer l'U et le Pu du kérosène, d'une solution aqueuse peu acide est ajoutée au mélange (E). Le milieu n'étant plus acide, l'action du TBP est annulée et l'U et le Pu sont relâchés. Le kérosène et le TBP peuvent être réutilisés presque indéfiniment [4]. Dans un second temps, l'uranium et le plutonium sont séparés l'un de l'autre. Ils peuvent alors être réutilisés, notamment sous forme de combustible MOX. Les actinides mineurs et produits de fission sont quant à eux vitrifiés et stockés de manière définitive.

Le procédé PUREX extrait séparément l'uranium et le plutonium, on dit qu'il est proliférant : le plutonium seul peut en effet être enrichi pour fabriquer des armes nucléaires. De plus, il ne permet pas de séparer les actinides mineurs – aux temps de vie très longs – des produits de fission, ce qui ne facilite pas leur traitement-recyclage. D'autres procédés sont donc étudiés.

1.1.3.2 COEXTM : un procédé non-proliférant.

Le procédé COEXTM[11] permet la CO-EXtraction par coprécipitation oxalique de l'uranium et du plutonium, les actinides mineurs et produits de fission étant toujours considérés comme des déchets. Il produit un mélange uranium / plutonium (U/Pu > 80-90%). Son principe est illustré en Figure I.7.

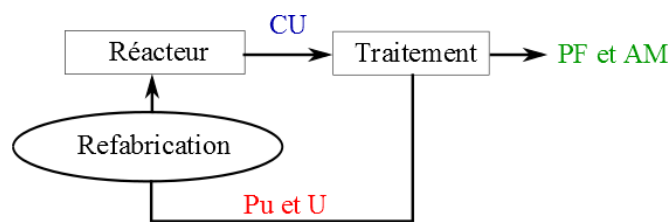


Figure I.7 : procédé COEXTM[12].

Ce procédé améliore la qualité du combustible MOX en termes d'homogénéité mais surtout sa résistance à la prolifération, le mélange uranium/plutonium ne pouvant pas être enrichi directement. Il ne simplifie cependant pas la stratégie de traitement-recyclage des actinides mineurs et produits de fission.

1.1.3.3 Séparation poussée : amélioration de la gestion des actinides mineurs

Dans le but de les transmuter, c'est-à-dire de les transformer en des éléments stables ou de plus courte période, les actinides mineurs doivent tout d'abord être séparés des produits de fission (plus difficiles à transmuter) puis triés. Le neptunium peut être extrait par procédé PUREX

modifié [11]. L'américium et le curium étant très proches chimiquement et très similaires aux lanthanides (représentant 30% des PF [11]), sont très difficiles à séparer. Une stratégie consiste à séparer en aval du PUREX les lanthanides et actinides des autres PF (procédé DIAMEX pour DIAMide Extraction) [11]. Elle est associée au procédé SANEX (Séparation des ActiNides par EXtraction) qui permet ensuite de séparer les lanthanides des actinides. Enfin, le procédé SESAME permet de séparer l'américium du curium. La combinaison de ces procédés s'appelle la SEparation POUssée (SEPOU), dont la faisabilité a été démontrée en 2005 [4]. Son principe est illustré sur la Figure I.8.

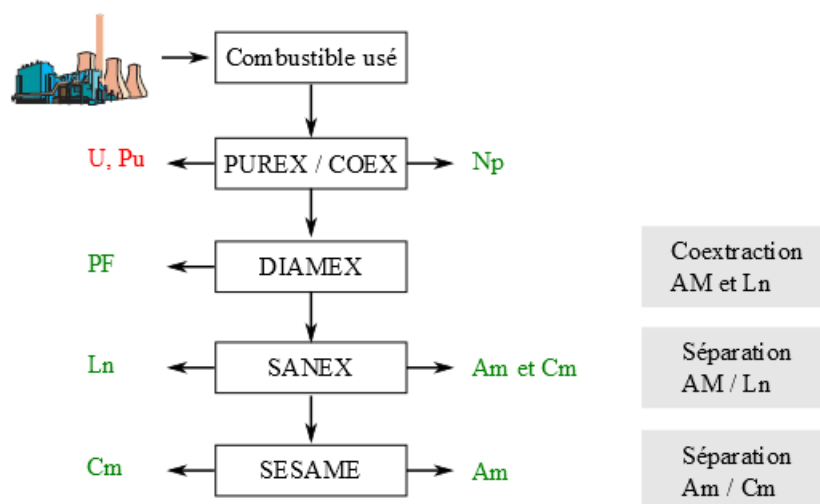


Figure I.8 : Séparation poussée, un procédé d'extraction. AM : actinides mineurs, Ln : lanthanides, Am : américium, Cm : curium, PF : produits de fission. D'après [13].

I.1.3.4 Transmutation

La transmutation s'applique alors aux seuls actinides mineurs (AM). Leur bombardement par des neutrons dit « rapides » (énergétiques) conduit soit à la formation d'un isotope de l'espèce bombardée (par capture d'un neutron d'énergie insuffisante), soit à la formation d'espèces « filles » par fission du noyau. Dans ce second cas, les nouveaux noyaux sont stables ou de période radioactive plus courte [11]. Les neutrons rapides sont donc à privilégier pour la transmutation des AM. La séparation-transmutation des AM est prometteuse dans la mesure où elle permet de transformer ces déchets de haute activité à vie longue en des déchets stables ou à vie plus courte et/ou plus faible activité. Cela ne permettra pas d'éradiquer totalement les déchets nucléaires mais facilitera leur stockage en couches géologiques (axe 2) et la confiance que l'on pourra avoir en ce stockage. On pense en effet être capable de limiter la période des déchets à vie longue (aujourd'hui de plusieurs centaines de milliers d'années) à un millénaire, ce qui représente un temps très court à l'échelle géologique. De plus, en obtenant des éléments séparés, il serait possible de vitrifier chaque élément dans une matrice appropriée, ce qui améliorerait le conditionnement [1] (axe 3).

Cependant, ce processus est long, coûteux, et nécessite de prolonger l'exploitation de l'énergie nucléaire pendant au moins un siècle à partir de sa mise en œuvre qui n'est pas prévue avant 2040 [11]. En raison de la complexité des espèces chimiques à séparer, les procédés de séparation nécessitent de plus un contrôle permanent par analyse chimique. Une telle analyse constitue un danger potentiel pour les opérateurs, et un rejet d'effluents accru, impliquant un risque environnemental et de prolifération nucléaire. En outre, à cause de la toxicité des espèces à analyser, cette analyse doit se faire en chaîne blindée nucléarisée, ce qui alourdit considérablement les équipements et procédures.

Le choix d'une méthode d'analyse portera donc sur un certain nombre de critères [14], que nous énonçons ici :

- Le rejet d'effluents et de déchets doit être le plus faible possible.
- Les procédures doivent être simples et répétitives.
- Les mesures doivent pouvoir être réalisées en temps réel au plus près de la ligne du procédé, donc en environnement nucléarisé.
- Le coût doit être aussi faible que possible, nécessitant de pouvoir déporter les mesures afin de n'avoir à nucléariser que le strict nécessaire, et de préférence pas les équipements les plus onéreux.

Ainsi, les revues récentes [14–16] des techniques d'analyse chimique des radioéléments se concluent toutes sur le même constat : la miniaturisation est l'avenir de l'analyse, allant même jusqu'à parler de « révolution » [15].

Nous verrons dans la seconde partie de ce chapitre les enjeux d'une telle miniaturisation et les techniques de fabrication qui permettent de l'envisager. Nous présenterons ensuite l'état de l'art des techniques d'analyse des combustibles du traitement-recyclage, en gardant à l'esprit les objectifs énoncés ci-dessus et en vue de leur miniaturisation.

I.2 MINIATURISATION DE L'ANALYSE CHIMIQUE DES PROCÉDES DE TRAITEMENT-RECYCLAGE

I.2.1 Enjeux et défis d'une miniaturisation de l'analyse chimique

La sécurité est au centre de l'acceptation de l'énergie nucléaire par les populations, et la catastrophe de Fukushima a de nouveau ébranlé le paradigme français sur l'indépendance énergétique. Aujourd'hui, nous savons que les usines de traitement-recyclage devront être plus complexes et que la sécurité devra encore être améliorée à des coûts raisonnables. La part de l'analyse sera inéluctablement grandissante pour des raisons de contrôle, de conduite, voire de sécurité. Si les analyses centralisées en laboratoire doivent continuer avec toujours plus d'expertise, l'analyse de routine doit aussi souvent que possible se situer au plus près de

l'installation, afin d'en assurer le suivi dans un délai acceptable. Pour pouvoir multiplier les mesures (en fréquence et en lieu), la question du volume des échantillons et des effluents doit être posée, vis-à-vis de la protection biologique, de la gestion des déchets analytiques, et du coût engendré.

Une analyse est le résultat d'une préparation de l'échantillon et d'une mesure. Dans le cas commun d'une colonne de chromatographie au débit proche de quelques litres par heure, c'est au final plusieurs mètres cubes d'effluents qu'il faudra traiter au terme d'une année d'exploitation en semi-continu.

L'essor de la microfluidique observé ces 20 dernières années (nous y reviendrons en partie I.2.2) a permis le développement de techniques aujourd'hui matures pour la fabrication de micro-canaux ou cellules. Ces cellules contiennent des volumes aussi faibles que le femto litre, qui permettent d'envisager une diminution drastique des volumes d'effluents produits par l'analyse des procédés.

En outre, une telle diminution de volume entraîne la diminution des doses radioactives des échantillons à manipuler [17], augmentant la sécurité des opérateurs. Concernant les coûts, une réduction des effluents présente également un avantage considérable, non seulement en ce qui concerne leur traitement, mais aussi le besoin de nucléarisation. En effet, en réduisant les doses manipulées, une réduction des protections biologiques et donc une simplification des équipements peut être envisagée.

Enfin, la mise en place de laboratoires sur puce permettrait d'intégrer sur un seul élément la préparation de l'échantillon, son échantillonnage et sa mesure. Cette avancée simplifierait l'automatisation et permettrait d'introduire, en de multiples points de la chaîne du procédé, des dispositifs jetables de faibles dimensions (cm²) et à bas coût. Une analyse rapide et en temps réel assurerait alors une plus grande sécurité et une plus grande fiabilité des procédés.

Cette avancée majeure n'est cependant pas sans défi :

- Tout d'abord, et c'est la question de tous les analystes, la réduction des volumes est certes très intéressante, mais que dire de la représentativité de l'échantillon sur quelques nano litres prélevés ?
- Ensuite, le passage de cellules de dimensions centimétriques à des canaux de quelques micromètres carrés pourra occasionner, selon les techniques de détection, une forte diminution de la sensibilité. Des méthodes et dimensionnements ingénieux doivent donc être développés.
- Enfin, de telles structures doivent être fabriquées dans des matériaux résistants aux rayonnements ionisants. Leur durée de vie en environnement nucléaire conditionnera leur utilisation.

On présente ci-après les matériaux et techniques de fabrication de canaux microfluidiques et de laboratoires sur puces adaptés à l'analyse chimique du combustible usé.

I.2.2 Techniques de fabrication de systèmes microfluidiques

I.2.2.1 Introduction

Profitant du développement des techniques de micro-fabrication impulsé à la fin des années 50 par celui de la microélectronique [18], le domaine de la microfluidique fait son apparition au côté d'autres MEMs (Micro-Electro-Mechanical Systems) au début des années 80 [19]. Les premiers canaux fluidiques de dimensions micrométriques sont tout naturellement réalisés sur silicium, le matériau phare de la microélectronique [19]. C'est cependant dans les années 1990 que la microfluidique s'élargit jusqu'à représenter plus de 1000 publications par an [20] au milieu des années 2000, grâce notamment à l'utilisation des polymères. C'est à partir de ces mêmes années que les concepts de Lab-on-chip (laboratoire sur puce) et de μ TAS (micro Total Analysis Systems) apparaissent. Dans leur article fondateur [21], Manz *et al.* présentent un système d'analyse chimique regroupant une brique de préparation de l'échantillon, une brique de séparation et une brique de détection intégrées sur une même puce de silicium de quelques cm^2 , grâce à des techniques classiques de micro-fabrication. Depuis, de nombreux systèmes ont été réalisés, intégrant une ou plusieurs fonctions de laboratoire et de détection. Certains sont actuellement commercialisés [22]. Dans le cadre de ce document, nous nous concentrons sur les matériaux et technologies de la microfluidique et des laboratoires sur puces adaptés à l'analyse chimique, et plus particulièrement la détection, en environnement nucléaire.

I.2.2.2 Matériaux

I.2.2.2.a) Polymères et résines

Les matériaux polymères ont contribué à l'essor de la microfluidique. Robustes, facile à modéliser et d'une grande variété, ils sont de plus bon marché et ne nécessitent pas d'équipements technologiques lourds de type salle blanche. De nombreux types de polymères existent et présentent des propriétés différentes [20] : certains sont transparents optiquement et sont des isolateurs électriques, comme le PMMA et le PDMS [23], d'autres sont conducteurs; certains sont semi-cristallins, comme le PET ou le PEEK [20], et d'autres amorphes (PMMA, PC); le PEEK et la résine photosensible SU8 sont très résistants chimiquement, et le PCL est biodégradable [20].

Cette grande variété permet de choisir le matériau en fonction de l'application, en gardant les mêmes techniques de fabrication microfluidique. Celles-ci sont multiples et peuvent être regroupées en trois catégories : la réplique [24], le prototypage rapide du PDMS [23], et la structuration directe. La réplique et le prototypage rapide consistent à fabriquer un moule, le négatif de la structure voulue, puis de mettre en forme le polymère à partir de ce moule. Les

techniques les plus fréquentes de réplcation sont le gaufrage (embossing), l'injection liquide et le thermoformage. La structuration directe se base sur l'utilisation d'une couche sacrificielle sur laquelle le polymère est formé avant qu'elle soit éliminée par gravure humide. Des techniques de photo-ablation et de gravure par plasma ont également été reportées [25]. La faible résistance des polymères en environnement ionisant [26] nous a cependant amené à écarter leur utilisation.

1.2.2.2.b) Silicium et verre

Le silicium et le verre présentent, eux, une forte stabilité chimique et thermique [27], qui les rend particulièrement adaptés à l'analyse des solutions acides de traitement-recyclage.

Le silicium est semi-conducteur, il peut donc être d'une grande utilité pour les techniques électrochimiques. Opaque dans le visible et le proche infrarouge ($\lambda < 1,1 \mu\text{m}$), il est inadapté aux techniques spectrophotométriques pourtant d'un grand intérêt pour la détection des actinides, comme nous le verrons en partie I.3.

Le verre au contraire est transparent de l'ultraviolet au proche infrarouge. Les verres borosilicates comme le Pyrex sont transparents de 400 nm à 2000 nm. Ils présentent de plus une bonne tenue aux acides forts et aux solutions alcalines et ne sont que peu sujets à l'hydrolyse. Ils résistent enfin à des température supérieures à 300°C [28].

Les procédés de fabrication de structures microfluidiques sur verre et silicium sont très similaires et se basent sur les technologies de la microélectronique développées sur silicium. Nous les présentons ci-après, en nous concentrons en particulier sur le verre.

1.2.2.3 Technologies pour la réalisation de structures microfluidiques sur verre

Des structures microfluidiques sur substrat de verre peuvent être fabriquées de deux manières : soit en le gravant localement, soit en déposant des couches d'un autre matériau à sa surface. Dans la mesure où le verre est adapté chimiquement à l'analyse en milieu acide fort, l'ajout d'un matériau est inutile voire inapproprié. Nous présentons donc ici les techniques de gravure du verre.

Celles-ci peuvent être physiques ou chimiques. Les gravures physiques de type sablage, ou usinage à l'aide d'une scie diamant [29–31] sont bon marché et faciles à mettre en œuvre, mais entraînent une importante rugosité de surface.

Les gravures chimiques, héritées de la microélectronique et aboutissant à des rugosités plus faibles, sont plus largement utilisées. Elles peuvent être de deux types : humide ou sèche. Leurs procédés, relativement similaires, sont décrits en Figure I.9.

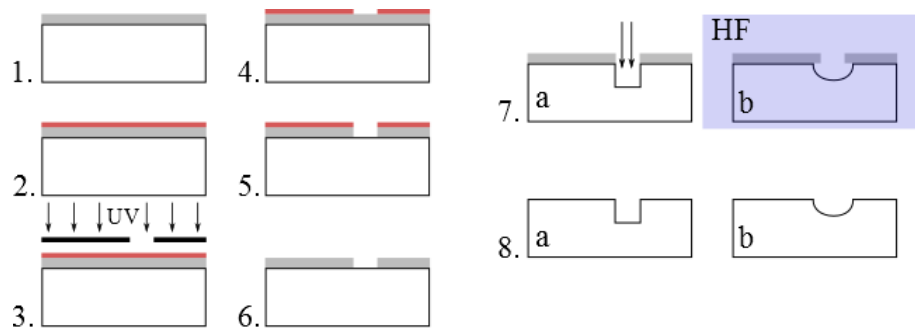


Figure I.9 : Etapes technologiques pour la réalisation de structures microfluidiques sur verre par gravures chimiques. a) gravure sèche par plasma, b) gravure humide.

Le substrat est tout d'abord nettoyé afin d'éviter toute contamination organique. Un masque, résistant à l'attaque chimique est ensuite déposé sur toute sa surface (1). Afin d'obtenir la forme voulue, un procédé de photolithographie est mis en œuvre (2 à 4). Une résine photosensible (ici positive) est déposée par centrifugation sur toute la surface du masque (2) puis recuite afin d'en évaporer les solvants. Elle est ensuite exposée aux UV à l'aide d'un masque de lithographie contenant les motifs souhaités (3). Cette exposition a pour but d'affaiblir les liens entre les molécules constitutives de la résine. La résine est ensuite développée (4), et seules les parties exposées (dans le cas d'une résine positive) sont éliminées. Les motifs sont alors transférés au masque de gravure (5) par gravure chimique de celui-ci, puis la résine est dissoute par un solvant dédié (6). La gravure du verre est ensuite effectuée (7) soit par gravure sèche par plasma à l'aide de gaz fluorés et d'argon (a), soit par gravure humide dans de l'acide fluorhydrique (HF) (b). Le masque de gravure est finalement éliminé (8).

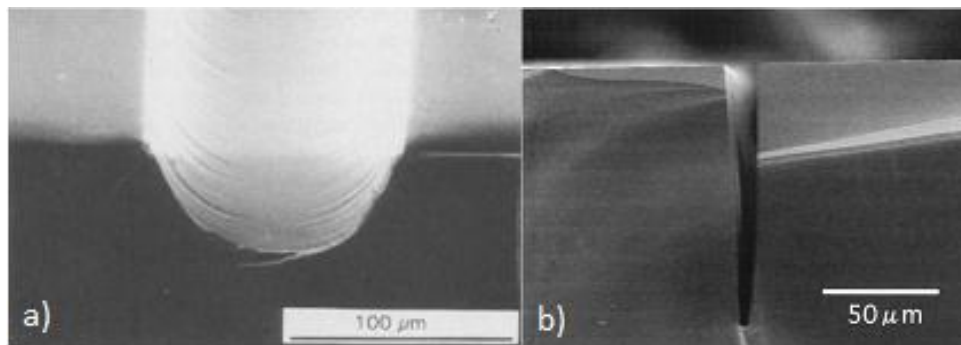


Figure I.10 : Facteurs de forme typiques de structures obtenues par gravure humide (a) et sèche (b) dans le verre Pyrex. D'après [32] et [33].

La gravure humide du verre [34–37], de par sa simplicité, son coût peu élevé et ses vitesses importantes (plusieurs $\mu\text{m}/\text{min}$ pour les verres borosilicates) est largement répandue. Plusieurs solutions chimiques peuvent être utilisées [35], généralement basées sur l'acide hydrofluoridrique (HF). Le HF réagit avec la silice pour former un composé fluoré ensuite dissout. La gravure humide est isotrope et aboutit à de faibles facteurs de forme, typiquement proches de 0,5 (voir Figure I.10.a).

La gravure sèche par plasma (ou RIE pour Reactive Ion Etching) [33,38] au contraire, de par son caractère physico-chimique, est plus directionnelle et permet des facteurs de forme plus élevés, typiquement 10 (voir Figure I.10.b). Des gaz fluorés réagissent avec la silice pour former un composé volatile et affaiblir le verre. Un gaz inerte arrache physiquement les molécules. Les vitesses de gravure sont cependant beaucoup plus faibles, atteignant généralement quelques centaines de nanomètres par minute.

Une fois les canaux microfluidiques gravés, un capot est reporté sur le substrat afin de les fermer pour y faire passer le fluide à traiter et procéder à l'analyse.

Une analyse chimique est faite de nombreuses étapes : un échantillon doit être prélevé puis préparé chimiquement pour la mesure. La microfluidique permet la miniaturisation des fonctions de prélèvement et de préparation de l'échantillon.

I.2.3 Fonctions microfluidiques pour le prélèvement et la préparation d'un échantillon

I.2.3.1 Prélèvement de l'échantillon

Les méthodes de prélèvement actuelles se basent sur l'utilisation de micropipettes et autre matériel classique de laboratoire. La difficulté principale à traiter dans le cas d'une miniaturisation est l'interface entre le monde macroscopique du procédé et le monde microscopique du laboratoire sur puce. Une revue de 2004 [39] présente l'importance d'une telle interface, ses avancées et ses points clefs. Une façon simple de la réaliser est de fabriquer des puits et réservoirs alimentant des micro-canaux. Pour franchir un pas supplémentaire dans l'automatisation, des connections fluidiques permettent d'interfacer directement un capillaire avec un canal microfluidique. Bien que certaines solutions soient commercialisées [40], des progrès restent à faire concernant les volumes perdus lors de l'interfaçage et la simplicité d'utilisation.

I.2.3.2 Préparation de l'échantillon

Après son prélèvement, et en raison de la complexité des combustibles usés, l'échantillon doit être préparé pour l'analyse chimique. Il doit parfois être dissout, dilué ou au contraire concentré pour améliorer la sensibilité d'une mesure. L'espèce chimique à analyser (analyte) peut de plus être présente dans différents états d'oxydation, avec des propriétés différentes [14]. Des réactions d'oxydo-réduction et de complexation doivent donc parfois être mises en place en amont de la mesure. Enfin, en raison de possibles interférences chimiques, il est bien souvent indispensable de séparer les différents constituants de l'échantillon [14]. Plusieurs procédés de séparation existent parmi lesquels l'extraction liquide-liquide par solvant décrite dans le cas du procédé PUREX [4,11], l'échange d'ions où les espèces à extraire sont échangées à l'aide de résines, la précipitation, ou encore différentes formes de chromatographies [41], où une phase mobile

contenant les espèces à séparer interagit avec une phase stationnaire qui retient plus ou moins les espèces selon leurs propriétés physico-chimiques.

Un nombre important de revues récentes [42–46] témoignent de l'existence de nombreuses fonctions microfluidiques pour une telle préparation. Ainsi, des fonctions de filtrage [44], de pré-concentration [47], d'extraction liquide-liquide et en phase solide [48], la séparation par électrophorèse capillaire [49] ou par micro, voire nano HPCL (pour High Performance Liquid Chromatography) [50], ont été largement étudiées.

Le transport de l'échantillon à travers les différentes briques d'un laboratoire sur puce est également très documenté. Les micro-pompes et micro-valves sont parmi les premières fonctions microfluidiques à avoir été développées et sont aujourd'hui très présentes dans la littérature [51]. Elles permettent un transport de l'échantillon par divers mécanismes tels que l'électroosmose, ou l'électrophorèse. Le transport par capillarité [52], très étudié lui aussi, ne nécessite l'application d'aucune force extérieure étant basé sur un déséquilibre de pression. Des pompes [52], des valves [53] et des systèmes de contrôle de flux [54] ont ainsi été fabriqués.

En résumé, les techniques de micro-fabrication permettent d'intégrer, sur des substrats chimiquement résistants, de multiples fonctions de prélèvement et de préparation chimique d'un échantillon à analyser. La miniaturisation des volumes pose cependant la question de la représentativité de l'échantillon, que nous traitons au paragraphe suivant.

1.2.3.3 Problème de l'échantillonnage

L'échantillonnage est un point critique de toute analyse chimique, une erreur à cette étape se propageant en effet sur toute l'analyse. L'un des points clefs à prendre en compte est la représentativité de l'échantillon. En ce qui concerne l'analyse chimique actuelle, cela se traduit par la question suivante : dans quelle mesure un prélèvement de quelques millilitres représente-t-il les mètres cubes de fluide d'une cuve ou les 200 L/h d'écoulements sur la ligne de procédé ? Si des études existent [55], leurs auteurs déplorent cependant la méconnaissance des principes de base et les erreurs fréquentes qui en découlent. L'hétérogénéité des fluides doit être prise en compte et des échantillons probabilistes doivent être considérés.

A notre connaissance, le problème de l'échantillonnage n'a pas été traité dans le cas de structures microfluidiques et de la réduction des volumes qui en découle. Actuellement, un cruchon de quelques millilitres prélevé dans une cuve de plusieurs dizaines de litres est considéré comme représentatif et homogène après brassage. Le contenu du cruchon peut être mélangé par agitation et un échantillon de quelques microlitres homogène peut être prélevé. Tant que le nombre d'atomes ou de molécules qu'il contient permet une étude statistique, il est aussi représentatif du cruchon que le cruchon était représentatif de la cuve. Dans un canal microfluidique, le mixage est plus complexe car le flux est laminaire et non turbulent. Des fonctions de brassage ont cependant

été largement étudiées [56]. Ainsi, un échantillon de quelques nano litres peut également être prélevé de manière homogène dans le microcanal et être représentatif de son contenu. Le modèle de la particule fluide [57] est une approche intéressante pour développer cette affirmation. La particule fluide est un élément de volume mésoscopique (typiquement micrométrique) : négligeable à l'échelle macroscopique mais contenant un grand nombre de molécules, elle permet de considérer un fluide comme un milieu continu et est donc représentative du volume entier. En transposant cette approche à la statistique : la particule fluide de dimensions micrométriques contient un nombre de molécules tel qu'elle peut être considérée comme un échantillon probabiliste et homogène. Nous concluons donc que tant qu'une analyse statistique peut être mise en œuvre (nombre d'atomes ou de molécules suffisant), le problème de l'échantillonnage pour les laboratoires sur puce ne diffère pas du problème, très vaste, de l'échantillonnage en général.

I.2.4 Conclusion

En conclusion, nous avons introduit dans cette partie les enjeux d'une miniaturisation de l'analyse chimique du combustible usé. La forte diminution des volumes autorisée par les techniques de microfluidique, dont nous avons présenté les procédés de fabrication, est d'un intérêt considérable. De nombreuses fonctions microfluidiques ont été évoquées permettant le prélèvement, le transport et la préparation de l'échantillon, et les problèmes d'échantillonnage propres à l'analyse chimique ont été rappelés. Dans le cadre des procédés du traitement-recyclage, cette diminution des volumes doit cependant s'accompagner de la simplification des méthodes de détection.

Le choix d'une méthode de détection des actinides est motivé dans la partie I.1 de ce chapitre, en établissant l'état de l'art d'une telle détection, tout en gardant à l'esprit les critères de mesures sensibles et déportées sur microsystemes. La faisabilité technique d'une miniaturisation de la méthode choisie y est également traitée.

I.3 METHODES DE DETECTION DES ACTINIDES EN VUE D'UNE MINIATURISATION

On présente ici les principales techniques utilisées actuellement pour l'analyse de lanthanides et d'actinides. Nous avons fait le choix de ne détailler que les techniques très présentes dans la littérature, relativement récentes et en cours de développement. Nous omettons les techniques de titrage caractérisées par des temps de mesure longs et la production de grands volumes d'effluents [58]. Les méthodes électrochimiques, très largement utilisées en laboratoire, ne seront pas détaillées ici. Elles se basent en effet sur la détection d'un courant, donc d'un déplacement de charge, et sont inadaptées aux milieux organiques apolaires (huiles). Elles sont de plus sujettes aux interférences électromagnétiques et nécessitent une matrice connue. Les méthodes radiométriques, basées sur la mesure des spectres α , β et γ , sont également très répandues en

raison de leur grande précision. Les spectrométries α et β , exclusivement utilisées en laboratoire, sont chères et difficiles à mettre en œuvre. La spectrométrie γ , moins contraignante, peut être utilisée en chaîne blindée. Elle reste cependant complexe et est sensible aux interférences de l'environnement.

Les techniques que nous détaillons dans la suite de cette sous-partie sont donc des techniques relativement jeunes et faisant l'objet de développements, notamment en vue d'une miniaturisation. Elles sont de plus orientées vers la mesure de spectres, qui permet de discriminer les différentes espèces en solution.

I.3.1 Etat de l'art et choix d'une méthode de détection

I.3.1.1 Spectrométrie de masse

De nombreux types de spectrométries de masse sont actuellement utilisés pour l'analyse élémentaire ou isotopique, avec une grande sensibilité [15]. Plus fréquemment appelée par son nom anglais Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy ou ICP-MS, la spectrométrie de masse par torche à plasma est la plus répandue. Son principe est schématisé en Figure I.11.

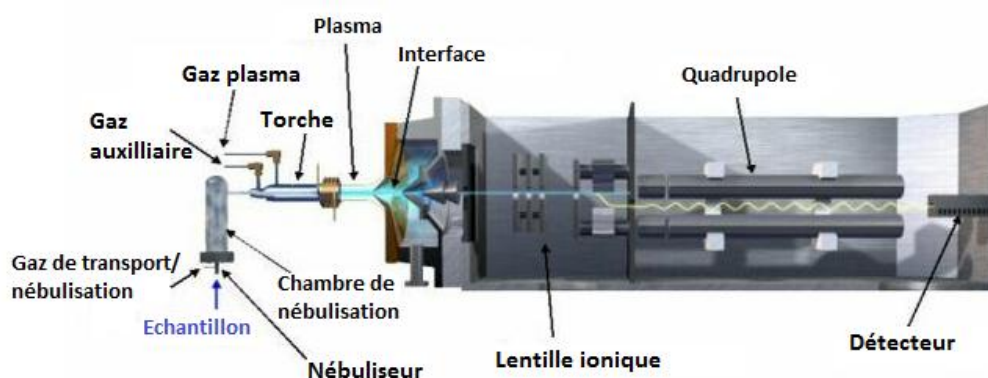


Figure I.11 : Exemple de spectromètre de masse par torche à plasma commercialisé par Agilent [59].

Un échantillon liquide (ou plus rarement solide préalablement dissout) est introduit dans un nébuliseur afin d'y être transformé en un aérosol qui est ensuite transporté – grâce au gaz de nébulisation – dans une chambre de nébulisation ayant pour but principal de filtrer les éléments de tailles supérieures à une dizaine de microns afin d'éviter toute extinction du plasma [60]. Celui-ci est créé à l'aide d'une spire d'induction magnétique entourant la torche et parcourue par un courant électrique, générant de ce fait un champ magnétique. Un gaz (généralement l'argon) est introduit dans la torche et est ionisé par décharge électrique, formant le plasma ensuite entretenu grâce à la circulation des ions et électrons due au champ magnétique. L'échantillon aérosol est alors injecté dans la torche pour y être successivement atomisé puis ionisé. Les ions ainsi produits sont transmis au spectromètre de masse via une interface qui permet de passer de la torche à pression atmosphérique au spectromètre de masse sous vide. Des lentilles ioniques permettent de focaliser les ions sur le spectromètre et d'éliminer d'éventuels photons ou atomes issus du plasma.

Enfin, le spectromètre de masse (ici un filtre quadripolaire largement répandu dans les systèmes actuels) permet de séparer les éléments selon leur rapport masse/charge et de les envoyer sur un détecteur qui transforme le flux d'ions en un flux d'électrons ensuite amplifié.

De nombreuses études ont permis de démontrer l'intérêt d'une telle technique pour la détection et la quantification de lanthanides et d'actinides avec des limites de détection (plus petite valeur de concentration détectable) de l'ordre du ng/L [15,61]. Le couplage de méthodes de séparation de haute résolution comme la chromatographie liquide à haute performance (HPLC pour High Performance Liquid Chromatography) avec l'ICP-MS permet en outre d'éviter certains phénomènes d'interférences [62,63], afin d'améliorer le nombre d'éléments détectables ainsi que la sensibilité. Des expériences ont de plus été réalisées en ligne simplifiant, accélérant et sécurisant la mesure [63].

Récemment, des études ont montré la possibilité d'interfacer l'ICP-MS avec des microsystèmes de séparation par électrophorèse capillaire [64,65] sur des volumes de l'ordre du nanolitre.

Cependant, l'ICP-MS reste une méthode chère et lourde à mettre en œuvre, nécessitant notamment un vide poussé [15]. Des mesures déportées ne sont pas envisageables et une mesure en ligne nécessite la nucléarisation de tout l'équipement, augmentant encore son coût.

1.3.1.2 Spectrométrie de fluorescence X (XRFS)

L'énergie des rayons X correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher un électron d'une couche interne. Etant dans un état excité, l'atome reviendra à un état stable par transition d'un électron d'une couche périphérique vers la couche interne, se traduisant ou non par la réémission (ou fluorescence) d'un rayon X. La probabilité de fluorescence X augmentant avec son numéro atomique, cette méthode est particulièrement adaptée à l'analyse des actinides et lanthanides [14].

La Figure I.12 présente les schémas de principe des deux types de spectromètres X utilisés en XRFS.

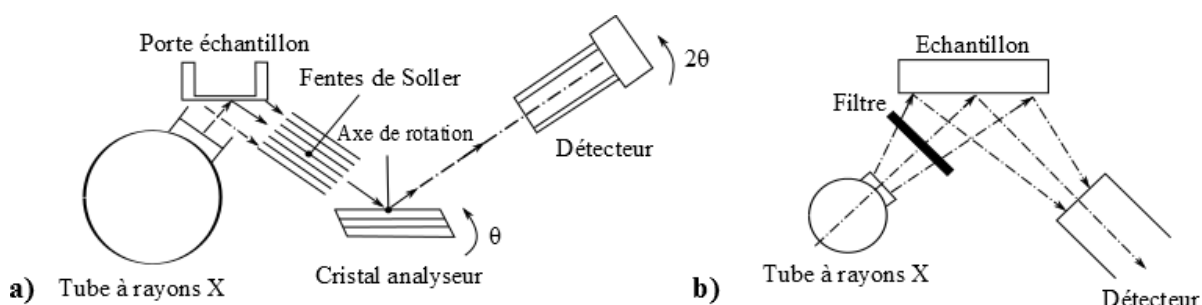


Figure I.12 : Schéma de principe de spectromètres de fluorescence X, dispersif en longueur d'onde (a) et en énergie (b). D'après [66].

Un tube émet des rayons X en chauffant un filament de tungstène à très haute température (2000°C) pour lui arracher des électrons ensuite accélérés et focalisés vers une anode cible

émettrice. Les rayons émis dans toutes les directions sont absorbés par les parois du tube et ne passent qu'à travers une fenêtre de béryllium, matériau léger transparent aux rayons X. L'échantillon est alors excité et réémet dans toutes les directions. Afin d'identifier les éléments présents dans l'échantillon, les longueurs d'ondes (ou énergies) émises doivent être discriminées. Un système dispersif est donc utilisé [59]. Il en existe deux types. Dans le cas d'une dispersion en longueur d'onde (WDXRF), des fentes dites de Soller dirigent les rayons X selon un angle particulier vers un monocristal analyseur les diffractant selon la loi de Bragg. Les rayons ainsi diffractés sont dirigés vers les détecteurs (sensibles uniquement à l'intensité du rayonnement) selon l'angle de Bragg grâce à une seconde série de fentes de Soller. Dans le cas d'une dispersion en énergie (EDXRF), les rayons X issus de l'échantillon sont directement dirigés vers un détecteur sensible à la fois à l'énergie et à l'intensité du rayonnement.

La dispersion en longueur d'onde nécessite une mécanique de précision qui augmente son coût, mais présente une plus grande résolution et une meilleure limite de détection [67]. L'analyse dispersive en énergie est, elle, moins couteuse et plus facile à implémenter en environnement nucléaire [58].

Les deux méthodes ont été rapportées pour l'analyse des actinides [58,68–70] pour la mesure de concentrations de 0,1 à 400 g.L⁻¹. La XRFS présente l'avantage d'être une méthode non destructive applicable à la plupart des actinides et lanthanides et ne nécessitant pas de préparation de l'échantillon [9].

Néanmoins, elle ne permet pas la mise en place de mesures déportées (si certains ont envisagé de guider les rayons X avec des « fibres optiques » adaptées [71], un tel guidage présente de fortes pertes et ne peut pas être réalisé sur des distances de l'ordre du mètre). De plus, une mesure en ligne nécessite, là encore, une nucléarisation de tout l'équipement, très cher par ailleurs.

La spectrométrie d'absorption X est également très utilisée pour l'analyse des actinides [72,73] mais est peu sensible avec des sources classiques et nécessite une source très énergétique, typiquement un rayonnement synchrotron, ajoutant encore au coût et à la complexité des mesures.

1.3.1.3 Spectrofluorimétrie

La spectrofluorimétrie se base sur deux phénomènes d'interaction lumière-matière. Une espèce excitée par l'absorption d'un photon pourra se désexciter, sous forme radiative ou non. Une désexcitation radiative se traduira par l'émission d'un photon d'énergie plus faible que le photon absorbé. Lorsque l'émission suit immédiatement l'excitation, on parle de fluorescence. Les niveaux d'énergie impliqués dans les phénomènes d'absorption et d'émission étant propres à chaque espèce, un spectre de fluorescence pourra être tracé. La spectrofluorimétrie classique est très largement utilisée pour l'analyse chimique. Nous détaillons ici une technique dérivée plus récente, permettant d'augmenter sa sensibilité et sa précision.

La spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (en anglais Time-Resolved Laser Induced Fluorescence, TRLIF) a fait son apparition dans les années 80 grâce notamment à l'émergence des lasers pulsés [74]. L'intérêt d'une excitation laser est double : celle-ci est hautement sélective en longueur d'onde et présente une forte intensité, améliorant ainsi la sensibilité de la mesure. Cependant, le spectre de fluorescence reste fortement bruité par les émissions parasites dues aux matières organiques en solution ou aux diffusions de Raman et Rayleigh [16,74]. La résolution temporelle permet d'éliminer cette fluorescence parasite de courte durée de désexcitation (< 100 ns) pour ne garder que le signal utile, car certains actinides et lanthanides présentent une fluorescence dont la durée de vie atteint plusieurs centaines de microsecondes [16]. Cette résolution temporelle est obtenue grâce à l'excitation par impulsion laser (~ 10 ns) et à une porte de mesure n'enregistrant le signal que quelques microsecondes après l'impulsion. Un exemple de spectres de l'uranium avec (a) et sans (b) résolution temporelle est illustré en Figure I.13 : dans le cas (b), le signal de fluorescence de l'uranium est noyé dans le signal parasite, dans le cas (a), les quatre pics caractéristiques de l'uranium sont bien visibles.

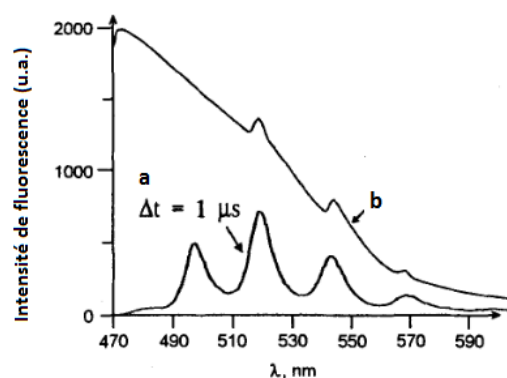


Figure I.13 : Spectre de fluorescence de l'uranium en présence de matière organique avec (a) et sans (b) résolution temporelle. Le terme Δt correspond à la porte de mesure. D'après [74].

Cette méthode est particulièrement adaptée aux faibles concentrations de par son rapport signal/bruit élevé, dû à sa triple sélectivité (excitation, émission et temporelle) et à l'amplitude d'excitation. Elle permet de plus la spéciation (détermination de la forme de l'espèce chimique recherchée dans son environnement) des espèces en solution et donne des informations sur la matrice (fluide contenant l'analyte). De nombreuses études ont été effectuées sur l'utilisation de la TRLIF pour la détection et la spéciation de l'uranium [68, 69] et des autres actinides [74] dans différents milieux (milieu phosphorique améliorant la fluorescence, nitrique plus proche d'une analyse directe des procédés), avec des limites de détection de 10^{-9} mol.L⁻¹ à 10^{-13} mol.L⁻¹. Contrairement aux deux techniques évoquées précédemment, elle permet de plus des mesures en ligne déportées grâce à l'utilisation de fibres optiques [77], ce qui présente l'avantage de ne nucléariser que l'échantillon, son contenant, une optode (capteur optique) et une fibre optique. En outre, elle est la technique de détection la plus utilisée pour les méthodes de séparation sur puce microfluidique [78].

L'inconvénient majeur de cette technique, et de tous les types de spectrofluorimétrie, est cependant la non-universalité du phénomène de fluorescence, ne permettant pas de mesurer, sans préparation préalable, de nombreuses espèces parmi lesquelles le plutonium et le neptunium, pourtant d'une grande importance pour le traitement-recyclage.

L'effet photothermique induit par les transitions non radiatives après absorption d'un photon permet de s'affranchir de cette difficulté.

I.3.1.4 Spectrométrie par effet de lentille thermique (TLS)

Bien que moins sélective que la fluorimétrie, la spectrométrie par effet de lentille thermique est une méthode sensible permettant la spéciation et la quantification des actinides et lanthanides jusqu'à 10^{-6} - 10^{-7} mol.L⁻¹ [16,79,80] sans nécessiter de préparation complexe de l'échantillon.

Cette technique est basée sur l'effet photothermique illustré en Figure I.14 : lors de l'absorption d'un photon par une espèce absorbante, un dégagement de chaleur est produit par désexcitation non radiative, induisant une élévation locale de la température du fluide sondé. Cette augmentation de température entraîne elle-même une modification locale de l'indice de réfraction du fluide, modifiant ses propriétés optiques. Une lentille est ainsi créée, dont la distance focale dépend de la concentration de l'espèce absorbante.

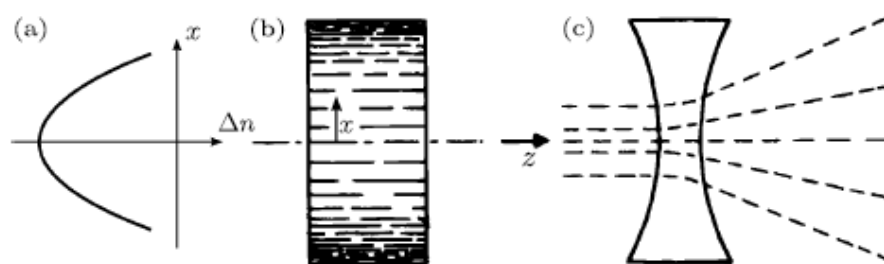


Figure I.14 : Principe de l'effet de lentille thermique. a) gradient d'indice induit par effet photothermique. b) représentation du gradient d'indice dans la cuvette de mesure. c) divergence du faisceau. (d'après [81,82]).

Différents montages peuvent être réalisés [82,83], le plus courant étant d'exciter le fluide à l'aide d'un laser pulsé et de sonder la lentille ainsi créée avec un second faisceau laser. L'excitation et le sondage peuvent être parallèles, nécessitant le filtrage du signal d'excitation, ou perpendiculaires.

La complexité des solutions de traitement-recyclage du combustible usé entraîne des absorptions non spécifiques, du solvant notamment, diminuant la sensibilité de la mesure. Pour pallier ce problème, des mesures différentielles ont été effectuées en disposant en série deux cuves de mesures, l'une contenant l'analyte dans son environnement (ou matrice), l'autre ne contenant que la matrice. Le spectre photothermique du neptunium a ainsi pu être mesuré, en éliminant plus de 95 % d'absorption parasite [79].

De même que la TRLIF, la TLS permet des mesures déportées en boîte à gants, et son utilisation pour des mesures sur puce microfluidique a été démontrée en optique de volume à l'aide d'un

microscope confocal [84] et de fibres optiques [85]. Un interféromètre photothermique intégrant à la fois un guide d'ondes optique et un canal microfluidique sur verre pour l'analyse des actinides a également été rapporté en 2011 par Schimpf *et al.* [81]. Cependant l'appareillage reste lourd (nécessité de deux lasers au moins) et par conséquent le coût élevé. De plus, la TLS ne permet pas la mesure de spectres.

Afin de simplifier au maximum la mesure et l'appareillage, tout en gardant l'universalité, la sensibilité et la versatilité de telles techniques, la spectrométrie d'absorption moléculaire directe est ici envisagée.

1.3.1.5 Spectrométrie d'absorption

Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, ce sont les transitions d'un niveau électronique E_1 vers un niveau de plus haute énergie E_2 par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ qui sont exploitées. Comme dans le cas de la fluorescence, ces énergies de transition sont caractéristiques de l'élément et des spectres d'absorption peuvent être tracés pour l'analyse qualitative (quelles sont les espèces en solution ?) et/ou quantitative (quelle est la concentration de ces espèces ?).

Différents types de spectrométries d'absorption existent [86]. La spectrométrie d'absorption atomique nécessite de vaporiser l'échantillon, impliquant un coût et une complexité importants de l'appareillage, ainsi qu'une impossibilité de mesures déportées. Nous ne la détaillerons donc pas ici. La spectrométrie moléculaire permet au contraire de travailler sur des échantillons liquides. Les spectrométries moléculaires rotationnelle et vibrationnelle nécessitent respectivement de travailler en phase gazeuse, et une préparation des échantillons lourde à mettre en œuvre. La spectrométrie moléculaire UV/visible (ou spectrophotométrie) permet de s'affranchir de ces difficultés en travaillant sur un échantillon liquide, ne nécessitant pas de préparation complexe.

Les premières apparitions de la spectrophotométrie des actinides dans la littérature remontent au milieu des années 1940 [87–89], quelques années après celle des premiers spectrophotomètres commerciaux dans l'UV/visible [91]. Le principe de ces premiers instruments, toujours d'actualité aujourd'hui, est illustré en Figure I.15.

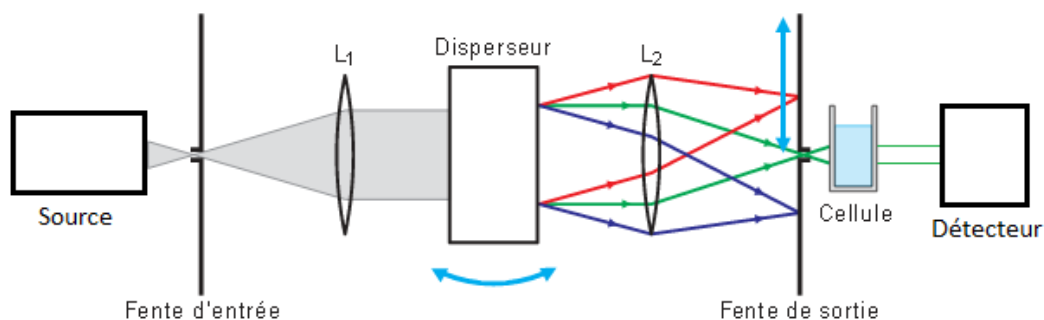


Figure I.15 : Principe de fonctionnement des premiers spectrophotomètres. D'après [92].

La lumière d'une source continue, généralement large bande pour couvrir un spectre le plus large possible, passe à travers une fente d'entrée et est collimatée à l'aide d'une lentille (L1) sur un élément dispersif mobile. Une seconde lentille (L2) focalise la lumière ainsi décomposée vers une fente qui sélectionne une onde monochromatique passant dans la cuvette. La lumière transmise est alors envoyée au détecteur et analysée. La rotation du système dispersif permet de balayer tout le spectre d'intérêt. Les prismes tenaient historiquement le rôle de disperseurs mais ils sont aujourd'hui largement remplacés par des réseaux [92]. Ces premières mesures étaient faites en laboratoire, dans des cellules de quelques dizaines de millilitres sur des concentrations typiques en uranium de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans les années 70, le développement des réacteurs pour la production d'énergie s'est accompagné d'une prise de conscience de l'importance du contrôle des procédés tout au long du cycle du combustible. Des spectrophotomètres automatisés pour l'analyse en boîtes à gants ont alors été développés. Le premier du genre [93] permettait la préparation et la mesure de 24 échantillons en série, avec des concentrations en uranium comparables aux mesures précédentes. Tous les éléments du spectrophotomètre étaient alors nucléarisés.

Au début années 1990, l'avènement des fibres optiques a permis le développement des premières mesures spectrophotométriques déportées en ligne [94]. De telles mesures ont depuis été effectuées et améliorées, notamment en utilisant des réseaux de fibres optiques permettant une plus grande précision et la multiplication des points de mesure tout au long de la chaîne du procédé [95,96]. Des limites de détection de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ont été rapportées pour l'uranium [96]. La spéciation par spectrophotométrie moléculaire a également été démontrée [97].

En 2007 [98], des mesures par spectrométrie d'absorption ont été réalisées sur des puces microfluidiques d'un volume de $62 \mu\text{L}$ de solution d'acide nitrique 3 mol.L^{-1} et de nitrate de néodyme, pris comme modèle pour l'analyse des actinides, sur des concentrations de 0,04 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.3.1.6 Choix d'une méthode de mesure

Nous avons donc présenté dans cette partie les principales techniques de détection pour l'analyse chimique du combustible nucléaire. Le choix de l'une de ces méthodes est motivé par le respect ou non de plusieurs critères que nous indiquons dans le Tableau I.1.

Méthode (§)	Réduction des effluents	Coût	Mesures déportées	LdD (mol.L^{-1})	Universalité
ICP-MS (§I.3.1.1)	Oui	--	Non	10^{-11}	++
XRF (§I.3.1.2)	Non	--	Non	10^{-4}	++
TRLIF (§I.3.1.3)	Oui	-	Oui	10^{-13}	-
TLS (§I.3.1.4)	Oui	-	Oui	10^{-6} - 10^{-7}	+
AS (§I.3.1.5)	Oui (sensibilité altérée)	+	Oui	10^{-4}	++

Tableau I.1 : Comparaison des méthodes de mesure du combustible usé.

Il ressort clairement de cette comparaison que les méthodes optiques sont les plus adaptées à une analyse en ligne déportée. Parmi celles-ci, la TRLIF est la plus sensible mais souffre d'un manque d'universalité. La TLS est elle aussi relativement sensible mais ne permet pas de réaliser des mesures de spectres.

La spectrophotométrie d'absorption, bien que moins sensible, est la plus adaptée à une analyse en ligne en environnement nucléaire, de par sa robustesse vis-à-vis des fluctuations de la source, sa simplicité, son faible coût et son universalité. Nous la choisissons donc pour cette étude.

En outre, son manque de sensibilité relatif, notamment dans le cas de mesures sur microsystèmes, vient de la dépendance de l'absorption à la longueur d'interaction entre le fluide et la lumière, par la loi de Beer-Lambert :

$$I_L = I_0 e^{-\alpha L} \quad 1.1$$

Où I_0 est l'intensité lumineuse à l'entrée du fluide, I_L l'intensité après avoir parcouru la longueur L de fluide, $\alpha = \varepsilon c$ le coefficient d'absorption de l'analyte, ε son coefficient d'extinction molaire et c sa concentration.

Les techniques classiques de spectrophotométrie présentées jusqu'à maintenant et basées sur des lentilles ou des fibres optiques ne permettent pas des longueurs d'interaction avec des canaux microfluidiques de plus de quelques millimètres. Aussi, une méthode doit être trouvée pour guider la lumière sur une grande longueur et en interaction directe avec les micro-canaux. L'optique intégrée permet de répondre à ce besoin. Nous la présentons au paragraphe suivant.

I.3.2 L'optique intégrée

Le principe de l'optique intégrée a été introduit pour la première fois en 1969 par S.E. Miller [99]. Il imaginait une technique pour réaliser des structures optiques mécaniquement stables, insensibles aux variations de température et auto-alignées, sur un seul substrat. L'idée était de fabriquer des guides d'ondes diélectriques par création d'un gradient d'indice de réfraction dans un substrat planaire, afin de former des fonctions optiques, actives ou passives, telles que des lasers, des modulateurs de phases ou encore des filtres. Ces fonctions – et bien d'autres – ont depuis été réalisées [100], sur différents substrats, comme le SOI (silicon on insulator), la silice sur silicium, les polymères [101] ou encore le verre [102,103]. Ce dernier étant transparent dans les gammes de longueur d'onde d'intérêt pour la spectrophotométrie, résistant chimiquement, et adapté à la microfluidique, nous nous intéressons dans la suite de cette partie à l'optique intégrée sur verre, qui se base sur la technique de l'échange d'ions.

I.3.2.1 Principe de l'échange d'ions sur verre

Un verre est un composé amorphe obtenu en faisant fondre de la silice et en lui ajoutant divers composants, puis en la refroidissant brutalement avant cristallisation. Les verres utilisés en optique intégrée sont composés de divers oxydes (formés de cations et de O^{2-}), classés en trois catégories [104–106] :

- Les formateurs de réseau : ce sont les composants à l'énergie de liaison avec l'oxygène la plus élevée, ils forment donc la structure du verre. Ils peuvent constituer un verre à eux seuls. La silice (SiO_2) et les oxydes de bore (B_2O_3) et de phosphore (P_2O_5) sont les formateurs de réseau les plus courants.
- Les modificateurs de réseau : ce sont des oxydes d'éléments alcalins (Na_2O , Li_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O) ou alcalino-terreux (MgO , CaO , BaO). Composants à l'énergie de liaison avec l'oxygène la plus faible, les ions qui les constituent sont donc les plus mobiles et s'ils ne peuvent, à eux seuls, former une structure vitreuse, ils la modifient. Ce sont les ions qui interviennent dans l'échange.
- Les oxydes intermédiaires : ils ont une énergie de liaison moyenne. Ils peuvent se comporter comme formateurs ou modificateurs selon la structure du verre. Ils participent aux propriétés physiques du verre.

Comme on l'a dit, les ions modificateurs présentent une énergie de liaison faible et peuvent donc facilement être extraits sans que la structure du verre ne soit altérée. Le principe de l'échange d'ions est donc de chauffer le verre afin de lui apporter l'énergie nécessaire pour casser les liaisons ions modificateurs - oxygène, sans altérer sa matrice, présentant une énergie de liaison plus élevée. Le verre est alors mis en contact avec une source d'ions (elle peut être solide ou liquide, on considère ici un bain de sels nitrates), qui diffuseront à l'intérieur et remplaceront les ions modificateurs.

La Figure I.16 illustre ce principe.

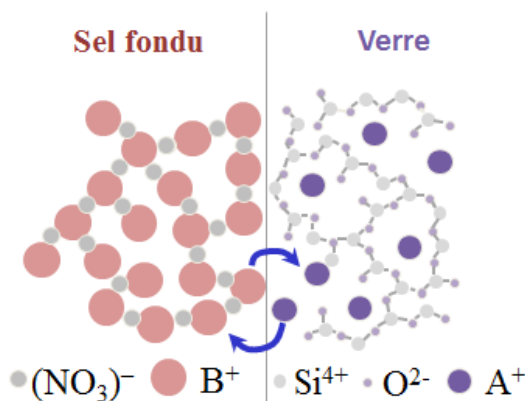


Figure I.16 : Principe de l'échange d'ions sur verre.

Appelons A^+ les ions présents à l'intérieur du verre avant l'échange et B^+ les ions provenant du bain. Les ions B^+ peuvent pénétrer à l'intérieur du verre par diffusion (due au gradient de concentration), mais aussi grâce à l'application d'un champ électrique externe. Des ions B^+ bien choisis peuvent présenter deux caractéristiques entraînant une augmentation de l'indice de réfraction du verre :

- leur rayon ionique est plus grand que celui des ions A^+ . Leur introduction entraîne donc des contraintes en compression du verre, ce qui se traduit par une augmentation de l'indice.
- leur polarisabilité est plus importante que celle des ions A^+ .

Un modèle empirique reliant le changement d'indice aux variations de volume et de polarisabilité des ions contribuant à l'échange a été apporté par Huggins et Sun en 1943 [103] :

$$\Delta n = \frac{\chi}{V_0} \left(\Delta R - \frac{R_0 \Delta V}{V_0} \right) \quad 1.2$$

Où χ est le rapport entre le nombre d'ions diffusés et le nombre d'ions non échangés dans le verre, V_0 est le volume du verre par mole d'oxygène, R_0 est la réfraction par mole ionique, ΔV et ΔR les variations de V_0 et R_0 après l'échange ionique.

Le premier terme de la partie gauche de l'égalité est lié à la différence de polarisabilité tandis que le second est lié à la différence du volume molaire du verre causée par la différence de rayons ioniques.

Si les rayons des ions sont trop différents, des contraintes mécaniques peuvent être appliquées entre les parties échangée et non échangée et entraîner une augmentation d'indice plus importante que celle prévue par l'équation (1.2) [103]. Le guide est rendu anisotrope et donc biréfringent (la propagation dépend dans ce cas de la polarisation) [105] – ce qui peut être recherché ou évité.

Les ions les plus généralement utilisés pour procéder à des échanges, ainsi que les propriétés des guides obtenus sont présentés dans le Tableau I.2.

Ion B^+	Polarisabilité (\AA^3)	Rayon ionique (\AA)	Ion A^+	Δn_{\max}	Pertes (dB/cm)	« Enterrage »	Remarques
Na^+	0,43	0,95	-	-	-	-	-
Li^+	0,03	0,65	Na^+	0,01	>1	Difficile	Dévittrification
K^+	1,33	1,33	Na^+	0,009	<0,2	Difficile	Contraintes
Rb^+	1,98	1,49	Na^+/K^+	0,015	>1	Possible	Inflammable
Ag^+	2,4	1,26	Na^+/K^+	0,1	<0,2	Possible	Agrégats d'Ag
Cs^+	3,34	1,65	K^+	0,04	<1	Possible	Contraintes
Ti^+	5,2	1,49	Na^+/K^+	0,1	<0,2	Possible	Toxique

Tableau I.2 : Ions utilisés dans les échanges et leurs influences sur les guides obtenus [102]. (Un « enterrage » peut être effectué après échange pour enterrer les guides dans le verre par l'application d'un champ électrique).

Plusieurs types d'échanges peuvent être réalisés au laboratoire de l'IMEP-LaHC : Na^+/Ag^+ , Na^+/K^+ et Na^+/Tl^+ (ou K^+/Tl^+).

L'échange Na^+/Ag^+ [103–106] permet d'obtenir une augmentation d'indice de réfraction relativement importante (autour de 0,1). Cette augmentation est principalement due à la différence de polarisabilité entre ces deux ions qui présentent des rayons ioniques proches. Ainsi, l'augmentation voulue de l'indice ne s'accompagne pas de contraintes mécaniques sur le verre. Les guides obtenus sont alors peu biréfringents et peuvent être enterrés. Les pertes associées sont de plus faibles ($< 0,2$ dB/cm). L'argent sous forme ionique est cependant instable chimiquement et peut être réduit en présence d'impuretés telles que Fe^{2+} ou As^{2+} , ce qui augmente les pertes. La composition du verre doit donc être bien maîtrisée pour obtenir des guides de grande qualité.

L'échange Na^+/Tl^+ [103–106] mène lui aussi à des différences d'indice élevées ($\sim 0,1$) (dus à la forte polarisabilité du thallium) et à de très faibles pertes ($< 0,2$ dB/cm). Le thallium est cependant très toxique et nécessite de travailler en boîte à gants sous atmosphère contrôlée.

Enfin, l'échange Na^+/K^+ [103–106] entraîne une augmentation maximale de l'indice de 0,01, qui est majoritairement due à la grande différence de rayons ioniques. Ce changement d'indice s'accompagne donc de contraintes mécaniques fortes et mène à la formation de guides fortement biréfringents et que l'on peut difficilement enterrer.

I.3.2.2 Procédé technologique de l'échange d'ions sur verre

Le procédé technologique de l'échange d'ions est adapté des techniques de micro fabrication et donc très proche des procédés de réalisations de fonctions microfluidiques décrits précédemment. On le présente en Figure I.17.

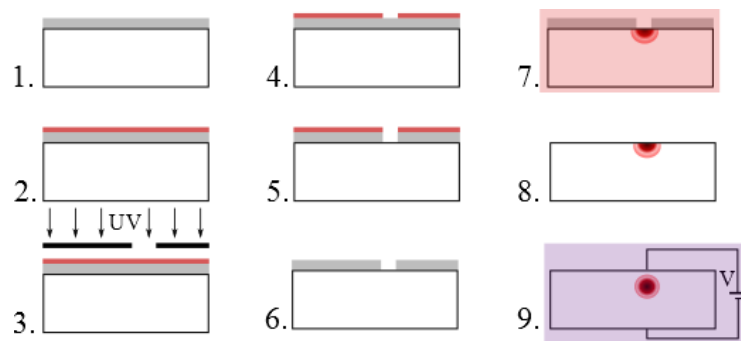


Figure I.17 : Procédé technologique de l'échange d'ions sur verre.

Le substrat est tout d'abord nettoyé à l'aide d'un dégraissant afin d'éliminer toute contamination, puis une couche masquante, imperméable à l'échange d'ions est déposée par pulvérisation cathodique ou évaporation (1). Une étape de photolithographie (2 à 5) permet de transférer les motifs souhaités dans le masque par gravure chimique de celui-ci (6). L'échange d'ions est obtenu en plongeant le substrat dans un bain de sels fondus, contenant des ions B^+ , à des températures allant de 200°C à 400°C pendant plusieurs minutes (7). Le masque est ensuite enlevé (8). Les

guides ainsi obtenus peuvent éventuellement être enterrés en les plongeant dans un bain de sels d'ions A^+ et en leur appliquant un champ électrique.

Le guide d'ondes ainsi créé permettra la propagation guidée de la lumière dans la zone de fort indice de réfraction, une faible partie dite « évanescente » de l'onde étant guidée à l'extérieur de cette zone. Des fonctions optiques pourront alors être réalisées et intégrées avec des structures microfluidiques. La co-intégration de fonctions microfluidiques et optiques sur verre a en effet été démontrée pour des mesures de fluorescence de la rhodamine par Vieillard *et al.* [107]. Des concentrations de l'ordre de la centaine de nM ont été mesurées, correspondant à des coefficients d'absorption de 10^{-2} cm^{-1} .

Nous avons donc examiné l'état de l'art des méthodes de détection pour l'analyse des actinides en vue de son utilisation conjointe avec des microsystèmes. Cette étude nous a orientés vers le choix d'une technique spectrophotométrique qui, en plus de sa simplicité et de son faible coût, permet des mesures déportées en environnement nucléaire. Son manque de sensibilité nous a conduits à nous intéresser à l'optique intégrée sur verre qui permet de guider la lumière sur de grandes longueurs et sur des volumes faibles (du femto-litre au microlitre), notamment pour l'analyse chimique.

CONCLUSION ET OBJECTIFS

Ce travail de thèse se place dans le contexte de la miniaturisation de l'analyse chimique des procédés de séparation du combustible nucléaire usé. Une telle miniaturisation doit permettre de :

- Réduire les rejets d'effluents et de déchets,
- Augmenter la sûreté des opérateurs par des procédures simples et automatisées,
- Elargir le champ d'application des capteurs existants du fait du traitement chimique en continu de l'échantillon, et d'un très faible débit de dose favorable à la tenue dans le temps du capteur,
- Réduire le temps d'analyse, en se dirigeant vers une analyse en temps réel,
- Et finalement, réduire les coûts de l'analyse.

La microfluidique et les laboratoires sur puce ont été largement développés ces dernières années et peuvent apporter une diminution non seulement du volume de combustible analysé mais aussi du nombre de déchets solides résultant d'une analyse. Un état de l'art des techniques de détection éprouvées dans le milieu nucléaire a montré que les techniques optiques étaient les plus adaptées à des mesures déportées en ligne, la spectrophotométrie s'avérant la plus simple et la moins chère d'entre elles. Le manque de sensibilité de cette technique résultant des faibles longueurs d'interaction entre le fluide et la lumière nous a amené à envisager la co-intégration de fonctions microfluidiques et optiques à l'aide de la technique de l'optique intégrée. Le verre borosilicate a été choisi comme support de cette intégration en raison son faible coût, de sa résistance, de sa

stabilité chimique et thermique, et de sa transparence dans le domaine UV/visible/proche infrarouge.

L'objectif principal de cette thèse est donc de concevoir, dimensionner, réaliser et tester un capteur spectrophotométrique intégré sur verre à l'aide des techniques de microfluidique et d'optique intégrée pour l'analyse de traces d'actinides.

- La conception et le dimensionnement du dispositif ont pour objectif l'optimisation de l'interaction entre le fluide et la lumière, et la possibilité de mesures de spectre sur de larges domaines de longueurs d'ondes,
- La réalisation du dispositif comprendra la fabrication de fonctions optiques par échange d'ions sur verre, la réalisation de fonctions microfluidiques par gravure chimique et la co-intégration de telles fonctions par procédés de collage adaptés,
- La caractérisation du dispositif, d'abord faite en laboratoire optique, devra utiliser un élément chimique « modèle » des actinides, puis les contraintes spécifiques à des mesures en boîte à gants devront être prises en compte.

Le second chapitre de ce manuscrit a pour objet la conception et le dimensionnement du dispositif.

Chapitre II Etude théorique et dimensionnement

SOMMAIRE

Introduction	37
II.1 Théorie.....	37
II.1.1 Rappels sur la spectrométrie d'absorption.....	37
II.1.2 Rappels sur la propagation guidée.....	42
II.1.3 Propagation et interaction dans un milieu absorbant.....	48
II.2 Dimensionnement.....	55
II.2.1 Choix d'un élément chimique modèle des actinides	55
II.2.2 Guides diffusés dans le verre BF33	57
II.2.3 Modicité et interaction fluide / onde guidée dans un guide à nanocanal.....	62
II.2.4 Les guides à nanocanal pour l'analyse chimique	70
Conclusion.....	71

INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de dimensionner une structure réalisée par échange d'ions sur substrat de verre permettant de guider une onde lumineuse dans un fluide avec la plus grande efficacité possible. Nous y rappelons tout d'abord les bases théoriques de la spectrométrie d'absorption et de la propagation guidée, puis nous intéressons à la notion d'interaction entre un mode guidé et un fluide. Nous présentons ensuite le dimensionnement d'une structure de guide à nanocanal et montrons son intérêt, notamment pour l'analyse spectrophotométrique des cations en milieu radioactif.

II.1 THEORIE

II.1.1 Rappels sur la spectrométrie d'absorption

II.1.1.1 Spectrométrie et niveaux d'énergie

Le comportement d'un électron de masse m_e peut être représenté par une fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ solution de l'équation de Schrödinger [108] :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = j\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad 2.1$$

Où $V(\vec{r}, t)$ est l'énergie potentielle de l'électron, dépendant de son environnement et décrivant ses interactions avec les atomes ou molécules du milieu. \hbar est la constante de Planck réduite et \vec{r} le vecteur position.

Afin de simplifier l'équation (2.1) on considère nulle toute interaction dépendant du temps, on procède à une séparation de variables menant à une solution de la forme $\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{j\frac{E}{\hbar}t}$ où $\psi(\vec{r})$ satisfait l'équation 2.2 :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + (V(\vec{r}, t) - E) \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad 2.2$$

L'équation obtenue permet de déterminer les niveaux d'énergie de l'électron dans son environnement. Les atomes et molécules sont solutions d'une équation plus complexe mais similaire.

Les niveaux d'énergie d'un atome sont quantifiés et de nature électronique, l'énergie potentielle des électrons le constituant dépendant notamment des interactions coulombiennes électron/noyau, des interactions inter-électrons et de leur spin. Les molécules présentent des niveaux d'énergie eux aussi quantifiés mais plus complexes : les atomes qui les constituent pouvant bouger les uns par rapport aux autres, elles contiennent en plus de leurs niveaux électroniques des niveaux vibrationnels et rotationnels.

Les différences d'énergie entre deux niveaux électroniques périphériques sont de l'ordre de l'électronvolt (eV) à la centaine d'eV, correspondant au domaine de longueurs d'ondes UV/visible/proche infrarouge. Les différences d'énergie entre deux niveaux vibrationnels sont plus faibles, de l'ordre de 0,05 à 0,5 eV, correspondant à l'infrarouge, et celles entre niveaux rotationnels, de l'ordre de 0,001 à 0,01 eV coïncident avec les domaines de l'infrarouge lointain et des micro-ondes. La Figure II.1 présente un spectre électromagnétique et les processus physiques associés.

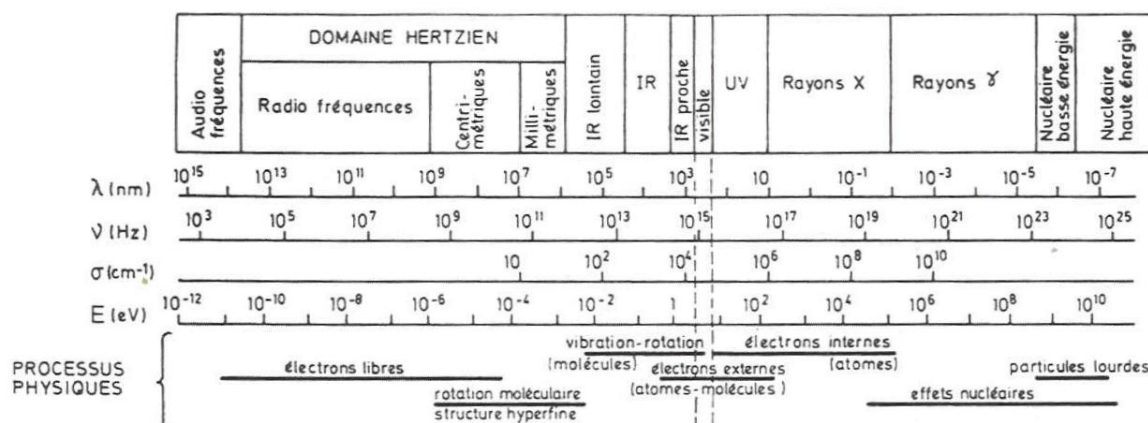


Figure II.1 : Spectre électromagnétique et processus chimiques associés (d'après [109]).

Une transition d'un électron d'un niveau d'énergie d'un atome ou d'une molécule à un autre niveau d'énergie se traduit par l'absorption ou l'émission d'un photon à l'énergie correspondante.

Différents types de spectrométries ont ainsi été développées selon les gammes d'énergie correspondantes. Ainsi, la spectrométrie micro-onde permet d'étudier les dimensions interatomiques des molécules. La spectrométrie infrarouge ou vibrationnelle donne quant à elle des informations sur les liaisons chimiques et permet une analyse fonctionnelle. La spectrométrie UV/visible jusqu'au proche infrarouge correspond à des transitions électroniques périphériques et permet une analyse qualitative et quantitative des espèces moléculaires. Enfin, la spectrométrie des rayons X concerne les niveaux électroniques internes et est adaptée à la qualification et à la quantification des espèces atomiques.

Comme il a été expliqué dans le chapitre précédent, la spectroscopie d'absorption UV/visible/proche infrarouge est la plus adaptée à l'analyse chimique miniaturisée des actinides. La description des différents types d'interaction photon/matière permet d'en comprendre les bases.

II.1.1.2 Interaction photon/matière

Considérons un système simplifié (Figure II.2) contenant N atomes identiques par unité de volume, qui possèdent deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 , de densités de population N_1 et N_2 . On a $N = N_1 + N_2$.

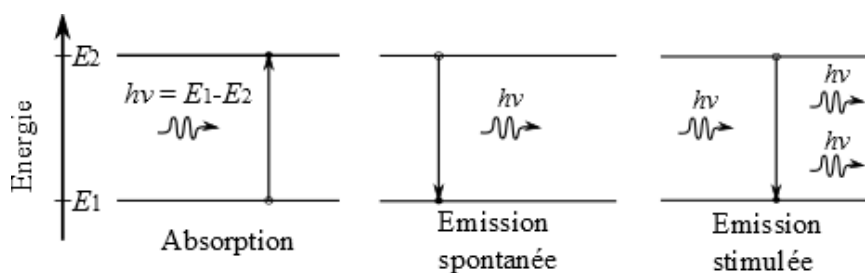


Figure II.2 : Interactions photon/matière.

Au repos, les atomes se trouvent sur leur niveau de plus faible énergie ou « niveau fondamental ». L'éclairement de ces atomes par un flux ϕ de photons d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ peut se traduire par l'absorption de photons par un ou plusieurs atomes. La densité de probabilité de ce phénomène d'absorption W_{abs} dépend de la densité de population dans le niveau E_1 , du flux ϕ , et de la section efficace de transition $\sigma(\nu)$ d'un photon par un atome. On a :

$$W_{\text{abs}} = N_1 \phi \sigma(\nu) \quad 2.3$$

L'atome est alors dans un niveau excité et se désexcitera pour revenir à son niveau fondamental, de manière radiative ou non. On choisit de ne considérer ici que les transitions radiatives. Elles sont de deux types.

L'atome excité a une probabilité non nulle d'interagir avec un photon de même énergie $h\nu$. Dans ce cas, l'atome se désexcite vers son niveau fondamental en émettant un second photon identique (mêmes direction, phase, polarisation). C'est le phénomène d'émission stimulée, dont la densité de probabilité W_{st} est similaire à celle du phénomène d'absorption :

$$W_{\text{st}} = N_2 \phi \sigma(\nu) \quad 2.4$$

Si l'atome excité n'interagit pas avec un autre photon, il retournera spontanément dans son état fondamental au bout d'un certain temps par émission d'un photon d'énergie $h\nu$ de direction, phase et polarisation aléatoires. La densité de population du niveau E_2 décroît de façon exponentielle avec une constante de temps τ_{sp} . La densité de probabilité de l'émission spontanée W_{sp} s'exprime comme :

$$W_{\text{sp}} = \frac{N_2}{\tau_{\text{sp}}} \quad 2.5$$

II.1.1.3 Absorption et loi de Beer Lambert

Considérons un flux de photons ϕ se propageant selon une direction z dans un cylindre (Figure II.3) contenant un milieu, d'épaisseur dz , identique au système à deux niveaux étudié ci-dessus.

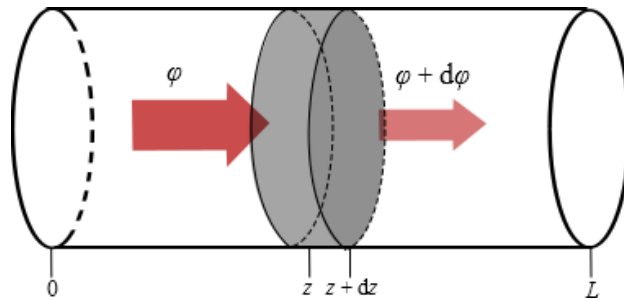


Figure II.3 : Flux de photon dans un cylindre contenant un milieu à deux niveaux d'énergie.

Afin de déterminer l'évolution du flux de photons lors de son passage dans la zone d'épaisseur dz , on prendra en compte les phénomènes d'absorption, d'émission spontanée et d'émission stimulée. Un photon pouvant être émis spontanément dans toutes les directions de l'espace, la probabilité qu'il intervienne dans la direction z est faible, et on considère W_{sp} négligeable.

En considérant que le flux de photons incidents est suffisamment faible, l'absorption est elle-même suffisamment faible pour considérer que les densités de populations des niveaux E_1 et E_2 sont indépendantes du flux. De plus, selon la statistique de Boltzmann, on a $N_2 \ll N_1$. On peut alors écrire :

$$\frac{\partial \phi(z)}{\partial z} = (N_2 - N_1)\phi(z)\sigma(\nu) \approx -N_1\phi(z)\sigma(\nu) = -\alpha(\nu)\phi(z) \quad 2.6$$

Où $\alpha(\nu)$ est appelé coefficient d'absorption.

En intégrant sur la longueur totale traversée z , et sur la surface, $h\nu\phi(z)$, on obtient la loi de Beer-Lambert :

$$P(z) = P_0 e^{-\alpha z} \quad 2.7$$

Où P_0 est la puissance incidente.

La somme des sections efficaces de transition étant au volume traversé : $S \times dz$ (où S est la surface traversée), on exprime le coefficient d'absorption en fonction de la concentration en espèces absorbantes comme :

$$\alpha(\nu) = \varepsilon(\nu)c \quad 2.8$$

où ε est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce à une longueur d'onde donnée.

En considérant une longueur parcourue L dans le milieu absorbant, il est donc possible, à partir de la mesure des intensités à l'entrée I_0 et à la sortie I_s du milieu, de déterminer la concentration de l'espèce absorbante. On introduit pour cela la transmittance T et l'absorbance A :

$$T = \frac{I_s}{I_0} \quad 2.9$$

$$A = -\log(T) \quad 2.10$$

On a alors

$$c = \frac{\ln(10) A}{L\varepsilon} \approx \frac{2,3A}{L\varepsilon} \quad 2.11$$

On obtient ainsi une loi simple de proportionnalité entre la mesure directe de l'absorption par l'analyte et sa concentration, constituant la base de la spectrométrie d'absorption moléculaire

UV/visible/proche IR. Afin d'éviter toute erreur d'interprétation, les limites de cette loi doivent cependant être rappelées.

II.1.1.3.a) Déviations de la loi de Beer-Lambert et droite d'étalonnage

Trois types de déviations de la loi de Beer-Lambert existent [41,109]. Tout d'abord, cette loi n'est valable que pour des concentrations (en analyte ou toute autre espèce présente) inférieures à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Au-dessus d'une telle concentration, les distances intermoléculaires sont suffisamment faibles pour que leurs distributions de charges puissent être perturbées, changeant éventuellement leur absorption. Des écarts chimiques dus à des réactions avec le solvant ou d'autres espèces peuvent également survenir, montrant l'importance de la connaissance du solvant et de la préparation de l'échantillon. Le coefficient d'extinction molaire présente de plus une forte dépendance à l'environnement chimique, ou matrice, de l'espèce, ainsi qu'à la température. Enfin, bien que la loi de Beer Lambert ne soit valable que pour des ondes strictement monochromatiques, une source large bande est fréquemment utilisée et le spectre est obtenu à l'aide d'un monochromateur. Le coefficient d'extinction molaire dépendant de la longueur d'onde, des écarts à la loi de Beer-Lambert peuvent survenir. En pratique, on déduit la concentration de l'absorbance au maximum d'absorption. Les bandes spectrales moléculaires étant larges, les écarts restent alors négligeables [109].

Pour toutes ces raisons, des courbes d'étalonnage $A = f(c)$ sont tracées pour chaque matrice, les concentrations étant connues, afin de déterminer le coefficient d'extinction molaire de l'espèce dans cette matrice particulière. Une fois cette courbe tracée, des concentrations inconnues peuvent être déterminées.

Qu'elle soit strictement respectée ou non, la loi de Beer Lambert implique dans tous les cas une robustesse des techniques spectrophotométriques : les concentrations sont déterminées à l'aide d'un rapport entre la puissance d'entrée et la puissance transmise par l'échantillon, cette mesure est donc indépendante des fluctuations de la source lumineuse.

D'autre part, sa sensibilité est d'autant plus importante que la longueur d'interaction entre le milieu absorbant et le flux de photons est grande. On comprend donc le manque de sensibilité de la spectrométrie d'absorption sur des dispositifs microfluidiques, où les longueurs d'interaction sont limitées.

De fait, l'optique guidée permet de résoudre ce problème. Nous en rappelons donc les bases, puis établissons un état de l'art des différents types d'interaction qu'elle permet.

II.1.2 Rappels sur la propagation guidée

Cette sous-partie rappelle les bases de la propagation guidée. Pour plus de détails et les démonstrations des calculs, on se référera à l'ouvrage de Donald. L. Lee [110].

II.1.2.1 Equations de Maxwell

La lumière est une onde électromagnétique décrite par un champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et un champ magnétique $\vec{H}(\vec{r}, t)$ fonctions de la position \vec{r} et du temps t , reliés entre eux, et dont les variations dans le temps et l'espace sont décrites par un ensemble d'équations introduites par Maxwell. Dans le cas d'un matériau diélectrique sans charge libre ni courant, comme le verre utilisé pour notre étude, on les écrit comme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \end{array} \right. \quad 2.12$$

Où

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{D} = \epsilon \vec{E} \\ \vec{B} = \mu \vec{H} \end{array} \right. \quad 2.13$$

sont respectivement le vecteur déplacement électrique et le vecteur induction magnétique dans un milieu linéaire de permittivité ϵ et de perméabilité μ .

En introduisant les permittivité et perméabilité relatives comme $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ et $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$, avec $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ la permittivité du vide et $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$ la perméabilité du vide, on a, pour un milieu non magnétique ($\mu = \mu_0$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 n^2 \vec{E} \\ \vec{B} = \mu_0 \vec{H} \end{array} \right. \quad 2.14$$

Où $n = \sqrt{\epsilon_r}$ est l'indice de réfraction du milieu de propagation.

La résolution des équations de Maxwell est alors complexe en raison de la dépendance spatio-temporelle des champs électriques et magnétiques. Afin de s'affranchir de cette difficulté on cherche, dans le cas de milieux linéaires, des solutions harmoniques temporelles, donc variant de manière sinusoïdale, selon une pulsation ω . Elles s'écrivent sous la forme $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r})e^{j\omega t}$.

En injectant (2.14) dans (2.12), on obtient un système d'équations d'ondes permettant une résolution indépendante des champs électrique et magnétique (qui restent toutefois liés).

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla}^2 \vec{E} + n^2 \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \vec{E} = -\vec{\nabla} \left[\frac{\vec{E}}{n^2} \cdot \vec{\nabla}(n^2) \right] \\ \vec{\nabla}^2 \vec{H} + n^2 \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \vec{H} = (\vec{\nabla} \times \vec{H}) \times \left[\frac{\vec{\nabla}(n^2)}{n^2} \right] \end{array} \right. \quad 2.15$$

Si l'on considère un milieu d'indice constant, les termes de droite des équations (2.15) s'annulent et les solutions de propagation sont des ondes planes de la forme : $A(\vec{r}, t) = \vec{A} e^{-\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{j\omega t}$ avec $k = nk_0 = n\omega\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$, la norme du vecteur d'onde \vec{k} indiquant la direction de propagation. L'onde plane a une étendue infinie et la lumière n'est alors pas guidée. Son guidage dans une zone limitée de l'espace requiert au contraire une variation d'indice au sein du milieu.

Le système (2.15) peut parfois être simplifié en considérant plusieurs milieux, de distribution d'indice homogène (les termes de droite sont donc nuls), et de raccorder les solutions aux interfaces à l'aide des conditions de continuité des champs tangentiel (t) et normal (n). Pour deux milieux i et j non chargés et non magnétiques, ces conditions s'écrivent sous la forme :

$$\begin{cases} H_{t,i} = H_{t,j} \\ H_{n,i} = H_{n,j} \\ E_{t,i} = E_{t,j} \\ n_i^2 E_{n,i} = n_j^2 E_{n,j} \end{cases} \quad 2.16$$

II.1.2.2 Propagation dans un guide plan asymétrique

Le système d'équations (2.15) ne peut être résolu analytiquement que dans un nombre limité de cas particuliers. Un exemple particulièrement significatif est celui du guide plan, tel que schématisé Figure II.4.

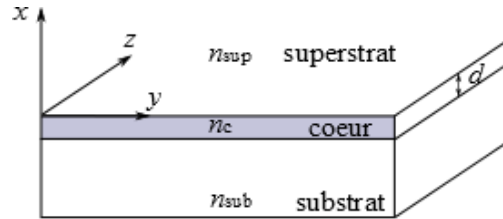


Figure II.4 : guide plan.

La structure peut être vue comme un empilement de 3 couches homogènes : le cœur d'indice de réfraction le plus haut n_c , le substrat d'indice de réfraction n_{sub} et le superstrat d'indice n_{sup} . Lorsque $n_{sub} = n_{sup}$ le guide plan est dit symétrique, asymétrique lorsque $n_{sub} \neq n_{sup}$. On considère ici le cas le plus général, à savoir un guide plan asymétrique. On a alors

$$n_{sup} < n_{sub} < n_c \quad 2.17$$

En choisissant l'axe de propagation z tel que le guide d'ondes droit possède une distribution d'indice invariante selon la direction de propagation, on a dans le cas général :

$$\frac{\partial n}{\partial z} = 0 \quad 2.18$$

Les solutions au système (2.15) sont donc de la forme

$$\Phi(\vec{r}, t) = \vec{\phi}(x, y) e^{j(\omega t - \beta z)} \quad 2.19$$

Où β est la constante de propagation selon z .

Dans le cas du guide plan, on considère la structure également invariante selon y , autrement dit, $\frac{\partial}{\partial y} = 0$. Deux familles de solutions indépendantes existent alors : les modes dits transverses électriques (TE) ne possédant qu'une composante du champ électrique parallèle aux interfaces (E_y, H_x, H_z), et les modes transverses magnétiques (TM) ne possédant qu'une composante magnétique parallèle aux interfaces (H_y, E_x, E_z). Dans chaque couche d'indice n_i , la résolution du système (2.15) revient donc à résoudre :

$$\frac{\partial^2 \phi_i(x)}{\partial x^2} + (k_0^2 n_i^2 - \beta^2) \phi_i(x) = 0 \quad 2.20$$

Où $\phi_i = E_y$ dans le cas TE et H_y dans le cas TM. Les solutions s'écrivent sous la forme :

$$\begin{cases} \phi_i(x) = \phi_0 [A_i e^{\alpha_i x} + B_i e^{-\alpha_i x}] \\ \alpha_i^2 = k_0^2 n_i^2 - \beta^2 \end{cases} \quad 2.21$$

Les α_i peuvent être imaginaires purs ou réels, impliquant respectivement une dépendance sinusoïdale ou exponentielle selon l'axe x dans le milieu i considéré. On représente en Figure II.5 les différents modes de propagation dans un guide plan en fonction de la valeur de la constante de propagation.

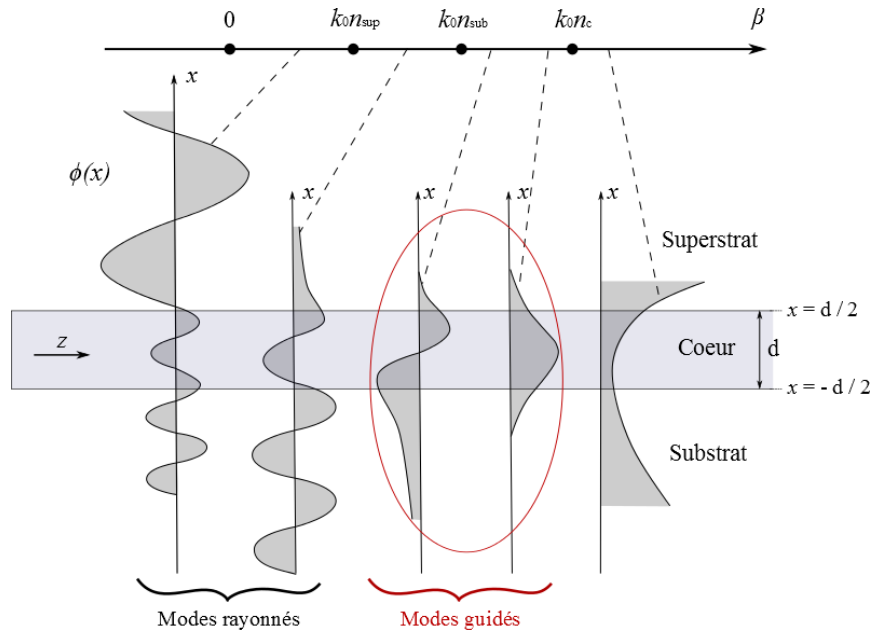


Figure II.5 : Modes de propagation dans un guide plan et relations avec la constante de propagation β . D'après [111].

Les modes dits rayonnés correspondent à $\beta < k_0 n_{\text{sub}}$. Les modes guidés, donc confinés à l'intérieur du cœur, correspondent à un champ sinusoïdal à l'intérieur du cœur et en exponentielle décroissante (dit champ évanescent) dans les substrat et superstrat. Dans le cas du guide plan

asymétrique avec $n_{\text{sub}} > n_{\text{sup}}$, de tels modes sont obtenus pour une constante de propagation β comprise entre $k_0 n_{\text{sub}}$ et $k_0 n_c$. Si l'on définit un indice effectif tel que $n_{\text{eff}} = \frac{\beta}{k_0}$, la condition de guidage s'exprime comme :

$$n_{\text{sub}} < n_{\text{eff}} < n_c \quad 2.22$$

Seul un nombre M fini de solutions respecte à la fois cette condition et les équations de continuité des champs aux interfaces. Ces solutions d'indices effectifs n_{eff_m} ($m < M$) sont appelées des modes guidés d'ordre m et vérifient l'équation de dispersion :

$$\frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_{\text{eff}_m}^2} - \arctan\left(\left(\frac{n_c}{n_{\text{sub}}}\right)^\eta \sqrt{\frac{n_{\text{eff}_m}^2 - n_{\text{sub}}^2}{n_c^2 - n_{\text{eff}}^2}}\right) - \arctan\left(\left(\frac{n_c}{n_{\text{sup}}}\right)^\eta \sqrt{\frac{n_{\text{eff}_m}^2 - n_{\text{sup}}^2}{n_c^2 - n_{\text{eff}_m}^2}}\right) = m\pi \quad 2.23$$

La forme du champ (TE) est alors du type :

$$\Phi_m(x, z, t) = \varphi_0 e^{j(\omega t - \beta_m z)} \begin{cases} \cos\left(\frac{k_c d}{2} + \psi_m\right) e^{-\alpha_{\text{sup}}\left(x - \frac{d}{2}\right)} & x > \frac{d}{2} \\ \cos(k_c x + \psi_m) & |x| < \frac{d}{2} \\ \cos\left(\frac{k_c d}{2} - \psi_m\right) e^{+\alpha_{\text{sub}}\left(x + \frac{d}{2}\right)} & x < -\frac{d}{2} \end{cases} \quad 2.24$$

Avec

$$\begin{cases} \alpha_{\text{sup,sub}} = \sqrt{\beta - k_0 n_{\text{sub,sub}}^2} \\ k_c = \sqrt{k_0 n_c^2 - \beta^2} \\ \psi_m = \arctan\left(\frac{\alpha_{\text{sup}}}{k_c}\right) + m\pi - \frac{k_c d}{2} \end{cases} \quad 2.25$$

Et l'on retrouve bien la forme sinusoïdale à l'intérieur du cœur et exponentielle décroissante dans le substrat et le superstrat.

On notera ici que la condition d'existence du mode (2.23) et sa forme (2.24) dépendent de l'épaisseur et de l'indice du cœur ainsi que de la longueur d'onde considérée. Une plage de monomodicité sera souvent définie en lien avec l'épaisseur et/ou la longueur d'onde, pour laquelle seul le mode d'ordre 0 ou « mode fondamental » se propage. La monomodicité est souvent recherchée car elle permet un traitement relativement simplifié des mesures puisque les phénomènes d'interférence, de dispersion ou de répartition d'énergie entre les différents modes de propagation sont absents.

II.1.2.3 Propagation dans le guide ruban

Bien que le cas du guide plan asymétrique soit très utile pour décrire la propagation guidée de manière simple, la réalisation de fonctions optiques guidées nécessite le confinement de la lumière selon deux directions de l'espace. De tels guides d'ondes sont appelés des guides canaux ou rubans et se trouvent principalement sous deux formes présentées sur la Figure II.6 : à saut ou à gradient d'indice. La structure est invariante selon la direction de propagation. Les guides obtenus par échange d'ions sont à gradient d'indice (cas b), nous considérons donc exclusivement ce type de guides d'ondes dans la suite de ce document.

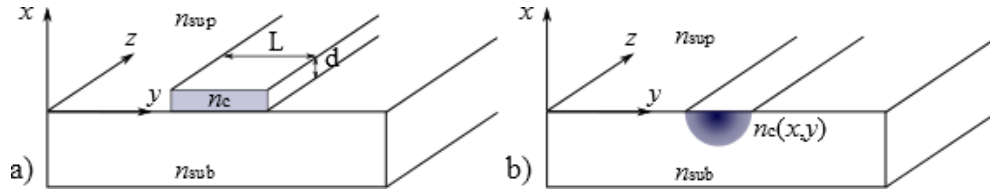


Figure II.6 : Différents types de guides rubans. a) guide à saut d'indice, b) guide diffusé à gradient d'indice.

Les équations de Maxwell ne peuvent être résolues analytiquement dans ce cas. Cependant, pour des guides à faibles variations d'indice, une simplification peut être apportée par l'approximation de faible guidage :

$$\begin{cases} \frac{1}{n^2} \frac{\partial n^2}{\partial x} \ll k_0 \\ \frac{1}{n^2} \frac{\partial n^2}{\partial y} \ll k_0 \end{cases} \quad 2.26$$

Dans ce cas, le système (2.15) se résume à l'équation scalaire (2.27) :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \varphi_m(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_m(x, y)}{\partial y^2} + k_0^2 [n^2(x, y) - (n_{\text{eff}}^2)_m] \varphi_m(x, y) = 0 \\ \text{avec } \varphi_m(x, y) = E_{m_y}(x, y), H_{m_y}(x, y) \end{cases} \quad 2.27$$

On résout cette équation à l'aide de méthodes numériques en connaissant la distribution d'indice de la structure. La méthode de l'indice effectif [112] permet une simplification supplémentaire en ramenant le problème 2D à deux problèmes 1D, en considérant l'indépendance des variables x et y . Cela permet notamment de limiter les temps de calcul lors d'une étude de propagation, par exemple avec la méthode des faisceaux propagés (BPM pour Beam Propagation Method) [113] .

II.1.2.4 Fonctions élémentaires

Le confinement de la lumière dans deux directions de l'espace permet de créer des fonctions optiques plus ou moins complexes. Nous présentons quelques fonctions élémentaires en Figure II.7.

La fonction la plus simple est évidemment le guide droit (a), dont l'axe de propagation peut être modifié à l'aide d'une structure en S (b). Les jonctions Y (c) sont également très utilisées, que ce

soit pour séparer la lumière, la recombinaison, ou encore jouer le rôle de multiplexeur/démultiplexeur, aussi bien en polarisation qu'en longueur d'onde. Elles servent aussi de briques de base pour la réalisation d'interféromètres d'Young ou de Mach-Zehnder (d). En approchant progressivement deux guides d'ondes, on crée un coupleur directionnel (e) qui permet un échange d'énergie entre ses deux bras. Enfin, deux guides d'ondes peuvent être croisés (f) sans se perturber l'un l'autre.

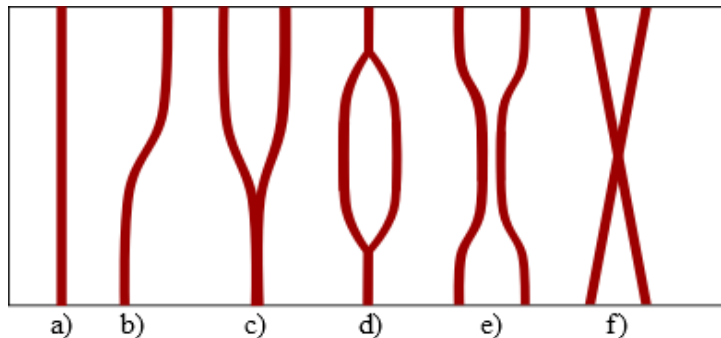


Figure II.7 : Fonctions optiques élémentaires. a) guide droit, b) guide courbe, c) jonction Y, d) interféromètre de Mach Zehnder, e) coupleur directionnel, f) intersection. D'après [108].

Avec les techniques de photolithographie, il est possible de fabriquer des structures bien plus complexes, en combinant les fonctions présentées, ou en en créant de nouvelles. C'est ainsi que l'on peut réaliser des dispositifs optiques permettant une interaction avec des microcanaux. Nous revenons, dans la prochaine sous-partie, sur la notion d'interaction et présentons les différents types d'interactions possibles entre un fluide et un guide d'ondes optique, afin de choisir une structure optimum pour un capteur spectrophotométrique.

II.1.3 Propagation et interaction dans un milieu absorbant

II.1.3.1 Notion d'interaction

En optique guidée, on définit le facteur de confinement comme le rapport entre la puissance de l'onde à l'intérieur du cœur du guide et la puissance totale.

La puissance transportée par un mode d'ordre m peut être calculée à l'aide du vecteur de Poynting :

$$P_m = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \iint [\overrightarrow{E_m} \times \overrightarrow{H_m}^*] \cdot \vec{z} dx dy \right\} \quad 2.28$$

En considérant l'approximation de faible guidage, l'équation (2.28) devient

$$P_m = \frac{\beta_m}{2\omega\mu_0} \iint |\varphi_m|^2 dx dy \quad 2.29$$

Le facteur de confinement d'un mode d'ordre m est donc défini comme

$$\Gamma_{cm} = \frac{\iint_S |\varphi_m|^2 dx dy}{\iint_{\mathbb{R}^2} |\varphi_m|^2 dx dy} \quad 2.30$$

Avec S , la surface du cœur du guide.

Dans le cadre de cette thèse, on étudie l'interaction de l'onde guidée avec un milieu absorbant. On définit alors le facteur d'interaction de la même manière comme :

$$\Gamma_{im} = \frac{\iint_{S_f} |\varphi_m|^2 dx dy}{\iint_{\mathbb{R}^2} |\varphi_m|^2 dx dy} \quad 2.31$$

Avec S_f , la surface du fluide. Nous l'appellerons désormais Γ (exprimé en %) pour plus de simplicité.

La co-intégration de fonctions microfluidiques et optiques permet essentiellement trois types d'interaction, illustrés en Figure II.8.

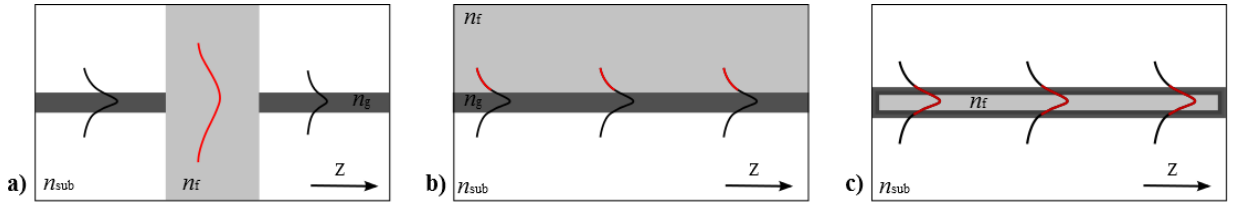


Figure II.8 : Types d'interaction fluide/lumière dans le cas de dispositifs intégrés. a) Propagation libre, b) interaction évanescente, c) propagation guidée. Le guide d'ondes est représenté en gris foncé, le fluide en gris clair.

En propagation libre (a), une onde est guidée jusqu'à un fluide d'indice de réfraction n_f inférieur à ceux du guide $n_g(x,y)$ et du substrat n_{sub} , s'y propage, puis est collectée à l'aide d'un guide de sortie. Une telle propagation est caractérisée par un coefficient d'interaction proche de 100% mais ne peut se faire que sur des longueurs de quelques millimètres car l'onde, n'étant plus guidée, diverge rapidement lors de sa propagation dans le fluide. La propagation par onde évanescente (b) permet au contraire de guider la partie évanescente (en exponentielle décroissante) du champ dans le fluide sur de grandes longueurs. Elle est caractérisée par un très faible coefficient d'interaction. Enfin, la propagation guidée (c) est possible en intégrant le fluide dans le guide. Une telle propagation est contre-intuitive car l'indice de réfraction du fluide étant inférieur à celui du guide, mais aussi du substrat, l'onde aura tendance à se propager préférentiellement à l'extérieur du fluide.

L'interaction d'un mode guidé avec un milieu absorbant, et donc à pertes, entraîne une modification de la forme du champ et donc du coefficient d'interaction au cours de sa propagation. La partie imaginaire de l'indice effectif du champ est en effet liée aux pertes induites par l'absorption. De plus, les parties réelle et imaginaire de l'indice effectif sont liées à travers les relations de Kramers-Kronig [108] : la propagation est donc modifiée par l'absorption, et le coefficient d'interaction est, en toute rigueur, dépendant de la position. Toutefois, nous souhaitons

réaliser des analyses de faibles concentrations d'espèces peu absorbantes (ε inférieur à $100 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$). On négligera donc les effets de l'absorption sur le guidage et l'interaction : la forme du champ et le facteur Γ seront considérés comme constants.

Concernant les mesures spectrométriques en optique guidée, seul un pourcentage (représenté par le facteur Γ) du fluide contenu dans le cylindre de la Figure II.3 interagit avec le mode guidé. En intégrant l'équation (2.6), on trouve la loi de « Beer-Lambert guidée » :

$$P_s = P_0 e^{-\Gamma \alpha l} \quad 2.32$$

Où P_0 est la puissance injectée dans le fluide, P_s est la puissance en sortie du fluide et l la longueur de fluide parcourue.

Nous présentons dans la prochaine sous-partie un rapide état de l'art des capteurs spectrométriques microfluidiques basés sur les trois types d'interaction de la Figure II.8, en considérant les critères suivant :

- Le niveau d'intégration et les procédés de fabrication,
- Le facteur et la longueur d'interaction onde/fluide,
- La sensibilité de la mesure et le rapport signal/bruit,
- La plage de longueurs d'ondes des mesures de spectres,
- L'insensibilité du comportement de la structure vis-à-vis des variations de la matrice.

II.1.3.2 Etat de l'art des interactions onde guidée/fluide

II.1.3.2.a) Propagation libre

La propagation libre étant la plus simple à mettre en œuvre et découlant directement des techniques classiques de spectrophotométrie, elle est abondamment présente dans la littérature. Nous en détaillons quelques exemples, basés sur différentes techniques de détection.

En 2001, Mogensen *et al.* [114] ont fabriqué un guide d'ondes optique en oxynitride de silicium dans un substrat de silicium pour des mesures d'absorption dans le domaine ultraviolet. La lumière provenant d'une source hydrogène/deutérium est envoyée à l'entrée du guide d'ondes par une fibre optique. Un micro-canal contenant du propranolol (absorption à 215 nm, coefficient d'extinction molaire non renseigné) coupe le guide sur une largeur de 500 μm . La lumière est ensuite analysée à l'aide d'un analyseur de spectre optique. Une limite de détection de 13 μM a été obtenue, mais le rapport signal/bruit après 500 μm de propagation n'était que de 2, montrant les limites intrinsèques d'une telle interaction.

La propagation libre a également été utilisée avec un meilleur rapport signal sur bruit par Schimpf *et al.* en 2012 [81], avec leur capteur interférométrique et microfluidique intégré sur substrat de verre borosilicate, basé sur l'effet photothermique. Son principe de fonctionnement est illustré en

Figure II.9. Un mode guidé se propageant dans un guide d'entrée est réparti sur deux branches semblables par une jonction Y symétrique. La puissance est donc la même dans les deux branches. Un canal microfluidique contenant l'analyte coupe la jonction Y, et un guide plan récupère la lumière en sortie. Le fluide est éclairé localement par un faisceau de pompe, au niveau d'une des deux branches. Par absorption de l'analyte, la solution est chauffée localement, et son indice de réfraction est diminué, modifiant la propagation de l'onde. La seconde branche sert de référence. Les deux ondes interfèrent au niveau du guide plan de sortie et la mesure de leur déphasage par une caméra permet de déterminer la concentration de l'espèce absorbante.

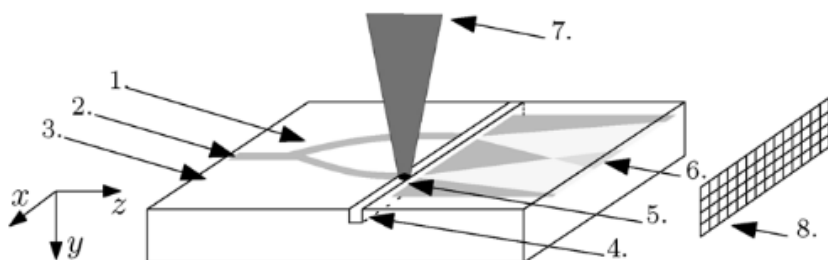


Figure II.9. : Capteur photothermique interférométrique intégré. 1. jonction Y, 2. guide d'entrée, 3. substrat, 4. canal microfluidique, 5. zone chauffée, 6. guide plan de sortie et franges d'interférence, 7. faisceau de pompe, 8. caméra. D'après [2].

Une limite de détection du cobalt de $6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a été obtenue, correspondant à une limite en termes de coefficient d'absorption de $1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. La sensibilité d'une telle technique ne dépendant pas du volume de fluide sondé, elle est particulièrement bien adaptée à des systèmes de type laboratoire sur puce. Cependant, elle ne bénéficie pas de la plus grande intégration possible et ne permet pas la mise en œuvre de mesures spectrales.

II.1.3.2.b) Interaction par onde évanescente

L'utilisation d'une interaction par onde évanescente a fait l'objet de nombreuses publications, notamment en biologie, en raison de sa sensibilité aux changements d'états de surface induits lors de réactions biologiques.

Ainsi par exemple, un interféromètre d'Young intégré a été publié en 2007 par Ymeti *et al.* [115] pour la détection de virus (Figure II.10). Composé de quatre branches, il permet la détection simultanée de différentes espèces, par fonctionnalisation sélective de trois branches, la dernière servant de référence. Une onde est introduite dans la branche d'entrée et séparée par des jonctions Y symétriques. La partie évanescente de l'onde interagit avec la surface et sa propagation est modifiée en fonction de l'accrochage ou non d'antigènes à tester sur les anticorps déposés. De même que précédemment, un déphasage entre une branche de mesure et la référence est mesuré et relié à la concentration d'antigènes accroché. Testé sur le virus de l'Herpès, une concentration minimum de 850 virus par mL a été détectée, égalant les performances des capteurs commercialisés alors.

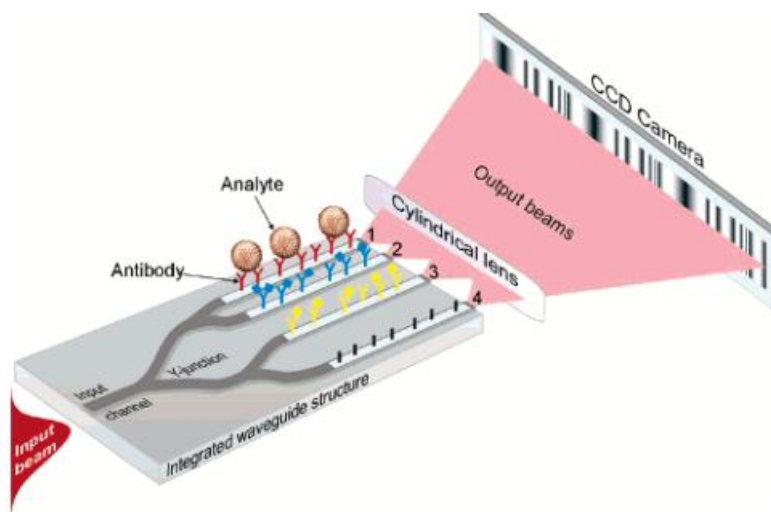


Figure II.10 : Interféromètre d'Young intégré pour la détection et la détermination de virus. Une branche sert de référence, les trois autres peuvent être fonctionnalisées pour différents virus. (D'après [115]).

Une telle technique est d'un grand intérêt pour des applications de ce type mais présente l'inconvénient d'être sensible à une pollution de surface.

Afin de régler ce problème, un micro capteur absorptiométrique à onde évanescente encapsulé a été réalisé par Pandraud *et al.* [116] en vue d'une intégration sur laboratoire sur puce. Une jonction Y optique a été fabriquée par dépôt de nitrure de silicium sur un substrat de silicium oxydé. Des micro-canaux de 50 μm et 200 μm de profondeur et des accès fluidiques ont été gravés chimiquement dans un second substrat de silicium oxydé. Les deux substrats ont ensuite été collés par collage direct, permettant l'interaction évanescente du fluide et de la lumière guidée par la première branche de la jonction sur un millimètre, la seconde branche jouant le rôle de référence. L'absorption de l'oxazine 750 dans une solution d'éthanol a été mesurée pour des concentrations de 10 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ à 400 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

L'inconvénient de l'interaction par onde évanescente est son efficacité réduite : seule une faible partie de l'onde interagit avec le fluide, limitant la valeur du facteur d'interaction. Des techniques innovantes ont émergé ces dernières années, permettant d'augmenter ce facteur d'interaction, en intégrant le fluide au cœur du guide d'ondes.

II.1.3.2.c) Propagation guidée dans le fluide

La mise en œuvre d'une telle propagation dans le fluide à analyser est complexe, dans la mesure où ceux-ci présentent généralement des indices de réfractions inférieurs à ceux de substrats les contenant. Ainsi, les solutions aqueuses ont-elles un indice généralement compris entre 1,33 et 1,4, l'indice du verre se situant au-dessus de 1,45.

La première stratégie ayant prouvé son efficacité [117] est de recouvrir le canal microfluidique de téflon, d'indice de réfraction $n_t = 1,29 < n_f$. Le cœur du guide est donc effectivement le fluide.

Cependant, elle requiert de travailler avec des canaux de grande dimension (50 μm), limitant sa polyvalence.

Les guides ARROWS (pour antiresonant reflecting optical waveguides) permettent eux aussi un guidage de la lumière dans le fluide, en se basant cette fois sur le principe du miroir multicouches [118]. Ils sont constitués d'un cœur de faible indice entouré d'un empilement de couches d'indices de réfraction et de largeurs contrôlés pour obtenir, par interférences destructives, une forte réflexion à leur surface. Des modes de propagation existent donc dans le cœur. Des capteurs basés sur ce principe ont été proposés, pour des mesures de spectrométrie de fluorescence atomique [119]. Les modes de propagation présentent des pertes intrinsèques à la structure et, des phénomènes d'interférences étant mis en jeu, ils sont fortement dépendants de la longueur d'onde, n'autorisant pas à tracer des spectres sur de larges bandes de longueurs d'ondes.

L'utilisation des guides à fente, démontrée pour la première fois en optique intégrée par Almeida *et al.* en 2004 [120], constitue une réponse à ces problèmes. Elle utilise la discontinuité du champ électrique normal à l'interface entre deux matériaux (voir système (2.16)), ici un fluide de faible indice et un substrat de haut indice :

$$E_{f_n} = \frac{n_s^2}{n_f^2} E_{s_n} \quad 2.33$$

Où E_{f_n} est le champ électrique normal dans le fluide à l'interface substrat/fluide, E_{s_n} le champ électrique normal dans le substrat à l'interface substrat/fluide, n_s l'indice de réfraction du cœur et n_f l'indice de réfraction du fluide. L'indice de réfraction du fluide étant plus faible que celui du cœur, on aura $E_{f_n} > E_{s_n}$. Si la largeur du canal contenant le fluide est inférieure à la largeur de décroissance exponentielle du champ dans le fluide (typiquement quelques dizaines à une centaine de nanomètres), une partie du champ normal sera confinée dans le fluide et la lumière y sera guidée.

L'équation (2.33) montre l'importance d'un grand écart d'indice entre le fluide contenu dans la fente et l'indice du substrat. La Figure II.11.b) donne le profil du champ normal dans la structure montrée en a) pour un substrat en silicium (indice 3,5) et une fente de 50 nm de largeur contenant de l'air (indice 1), avec un axe de propagation selon l'axe z . L'augmentation du champ dans la fente est ici bien visible, et plus de 30% de la puissance totale est contenue dans la fente.

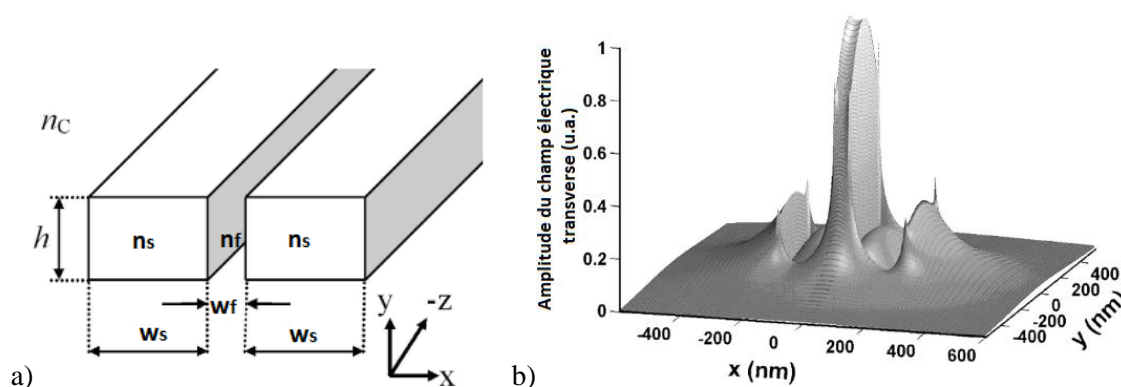


Figure II.11 : Guide à fente. a) Schéma de principe, b) Profil du champ quasi-TE dans une structure silicium/air. La magnification du champ dans la fente de plus faible indice est due à la discontinuité du champ normal à l'interface des deux matériaux. D'après [120].

De telles structures ont d'abord été imaginées pour des applications purement optiques, puis leur intérêt pour l'analyse chimique de fluides a rapidement été décelé. Ainsi, en 2007, Barrios *et al.* ont publié le premier capteur chimique à guide à fente sur silicium, sous forme d'un résonateur en anneau [121], dont les longueurs d'ondes de résonance étaient sensibles aux changements de l'indice de réfraction du fluide présent dans la fente. Ils ont ainsi démontré que l'utilisation de tels guides engendrait une sensibilité plus importante que les guides d'ondes traditionnels. En 2010, le même groupe a en outre fabriqué un prototype de lab-on-chip intégré sur le même principe [122], avec une limite de détection en termes de changement d'indice de 5×10^{-6} .

Cette sensibilité à l'indice représente cependant un inconvénient majeur pour l'analyse chimique des procédés de traitement-recyclage, notamment en ligne, où des variations de matrice et donc de l'indice de réfraction du fluide peuvent survenir. De plus, cette méthode requiert une différence d'indice importante entre le fluide et les zones de fort indice de la structure, impliquant des pertes dues à la rugosité de surface, et n'est pas réalisable sur verre.

II.1.3.2.d) Synthèse

Un état de l'art des dispositifs de détection optiques et microfluidiques intégrés a été réalisé. Il a été énoncé que la propagation libre ne pouvait se faire que sur de très faibles longueurs, limitant la sensibilité de la mesure. L'interaction évanescence est réalisable sur substrat de verre et éprouvée dans de nombreux domaines mais aboutit à de faibles coefficients d'interaction. Enfin, des dispositifs intégrant le fluide au guide d'ondes ont été présentés : les guides téflon souffrent d'un manque d'adaptabilité, les guides ARROWS présentent une forte dépendance à la longueur d'onde et des pertes importantes limitant la longueur d'interaction, et les guides à fente requièrent une forte différence d'indice inaccessible sur verre.

Nous proposons donc ici une structure que nous appelons « guide à nanocanal » : se basant sur une interaction évanescence à l'aide d'un guide ruban (Figure II.12.a), l'onde est « tirée » dans le fluide grâce à un cœur plan placé à une distance du cœur ruban inférieure à sa longueur de

décroissance exponentielle. Le canal fluide présente donc une profondeur e_f de l'ordre de la centaine de nanomètres. Le schéma de principe de ce guide à nanocanal, ainsi que la forme du champ « hybride » s'y propageant sont représentés en Figure II.12.b.

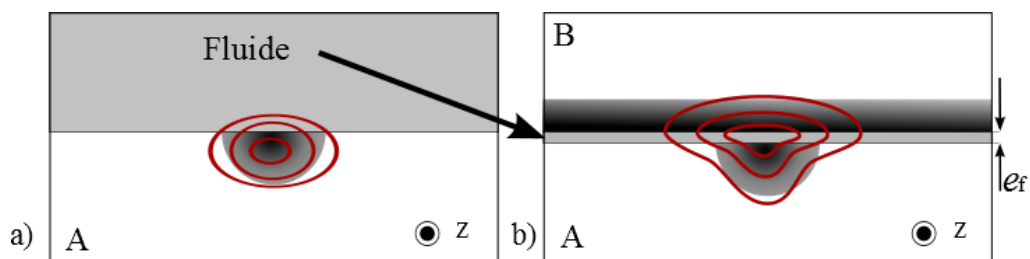


Figure II.12 : Schéma de principe du guide à nanocanal. a) Guide ruban et interaction évanescente. b) Montée du champ dans le fluide par l'ajout d'un cœur plan. La forme du mode fondamental de chaque structure est représentée en rouge.

Une telle structure est réalisable sur verre à l'aide des techniques d'échange d'ions et de gravure. Elle possède l'adaptabilité d'une structure à onde évanescente mais permet une interaction avec le fluide à analyser plus importante, grâce à la propagation du mode hybride. Les contrastes d'indices faibles permettent en outre une faible dépendance aux rugosités de surface et à la longueur d'onde.

Nous présentons, dans la seconde partie de ce chapitre, le dimensionnement de cette structure.

II.2 DIMENSIONNEMENT

II.2.1 Choix d'un élément chimique modèle des actinides

Le dispositif à fabriquer devant être développé dans un laboratoire d'optique intégrée non nucléarisé, il ne peut pas être testé, dans un premier temps, avec des éléments radioactifs. Aussi, un élément chimique stable mais dont les propriétés chimiques sont proches de celles des actinides devra être utilisé, dans un solvant communément employé pour l'analyse du combustible usé. Le paragraphe suivant vise à choisir l'analyte et le solvant adaptés. Ce choix permettra de préciser les conditions du dimensionnement.

II.2.1.1 Spectre d'absorption moléculaire des actinides

Les actinides étant des éléments lourds, ils présentent de nombreux niveaux d'énergie. Ils appartiennent aux éléments du « bloc f », caractérisés par le remplissage progressif de leur couche 5f. Les transitions f-f entre niveaux périphériques d'énergies proches se traduisent par l'absorption de photons dans le domaine du visible/proche infrarouge. En raison des faibles différences d'énergie entre les niveaux 5f, 6d et 7s, les actinides peuvent exister dans de nombreux états d'oxydation, présentant des pics d'absorption différents. On montre en Figure II.13, les spectres d'absorption de l'uranium (a), du neptunium (b) et du plutonium (c) en milieu nitrique 1 mol.L⁻¹ à différents degrés d'oxydation. A part les pics principaux du Pu (VI) et du Np (V) caractérisés par une largeur à mi-hauteur (LMH) de quelques nanomètres et un coefficient

d'extinction molaire de plusieurs centaines de $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$, la plupart des pics d'absorption des actinides sont larges de plusieurs dizaines de nanomètres et présentent des coefficients d'extinction molaire dix fois plus faibles. Contrairement aux spectres de transitions électroniques des atomes, qui présentent des raies de faibles largeurs bien séparées les unes des autres, les spectres d'absorption électronique des molécules sont en effet plutôt caractérisés par des bandes larges. Entre deux niveaux électroniques, des niveaux vibrationnels, contenant eux-mêmes plusieurs niveaux rotationnels, sont présents. Aussi, les transitions électroniques s'accompagnent presque toujours de transitions vibrationnelles et rotationnelles. En conséquence, plusieurs photons peuvent être absorbés à des longueurs d'ondes très proches par les molécules à analyser, formant un spectre de bande. Les faibles valeurs des coefficients d'extinction molaire des pics observés viennent de la faible probabilité des transitions f-f, interdites par la règle de sélection de Laporte [123].

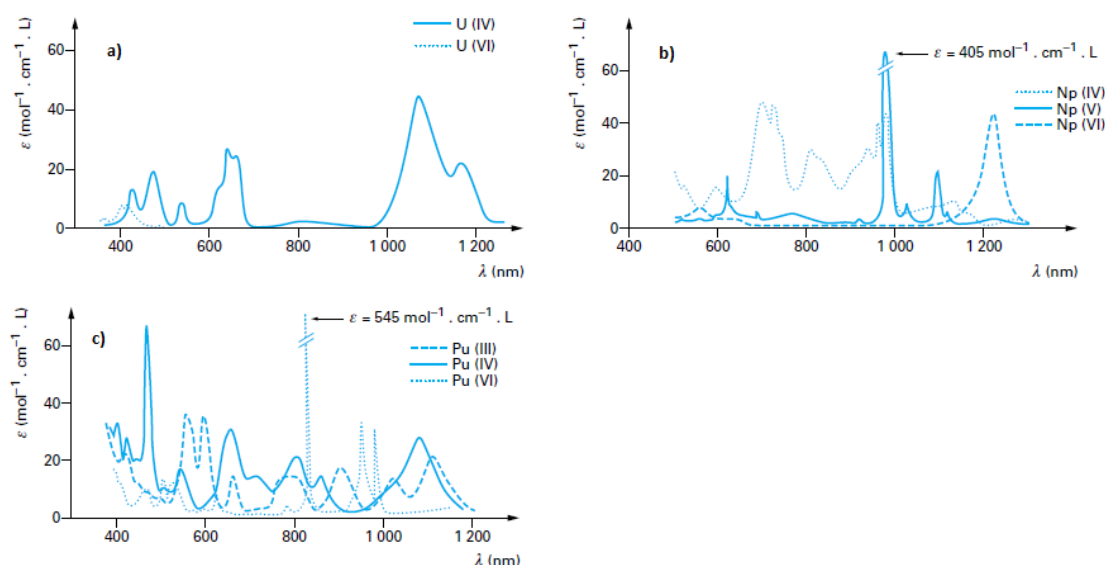


Figure II.13 : Spectre d'absorption d'actinides en milieu nitrique 1 mol.L^{-1} dans plusieurs états d'oxydation. a) uranium, b) neptunium, c) plutonium. D'après [14].

II.2.1.2 Propriétés spectrales des lanthanides et choix d'un modèle

Les actinides ont été nommés ainsi par Seaborg par analogie avec les lanthanides. Ceux-ci sont en effet également des éléments du bloc f, remplissant progressivement leur couche 4f. Ces deux séries d'éléments présentent donc des propriétés optiques et chimiques proches. Ainsi, les pics d'absorption des lanthanides dus aux transitions f-f se situent également dans les domaines UV/visible/proche infrarouge, avec des coefficients d'extinction molaire faibles.

En outre, contrairement aux actinides qui sont tous radioactifs, la plupart des lanthanides présentent un ou plusieurs isotopes stables, pouvant être utilisés en environnement non nucléarisé.

Enfin, leur analyse est facilitée dans la mesure où leurs niveaux 4f n'interviennent pas dans les liaisons chimiques, rendant leurs spectres d'absorption peu sensibles aux variations chimiques de la matrice.

Le néodyme étant à la fois un lanthanide, un produit de fission du cycle du nucléaire, et un matériau répandu en optique intégrée (des verres dopés au Nd permettent en effet la fabrication d'amplificateurs optiques et de lasers), il a été choisi pour cette étude.

L'acide nitrique concentré ($1\text{-}10\text{ mol.L}^{-1}$) est un solvant commun du combustible utilisé [7]. En laboratoire d'optique intégrée, l'usage d'acide fort est interdit. Nous utilisons donc comme solvant de l'acide nitrique peu concentré de pH 2 ($10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$). La courbe de la Figure II.14.a, obtenue à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe représente l'évolution de l'indice de réfraction d'une solution aqueuse d'acide nitrique en fonction de sa concentration. A $10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$, il est équivalent à celui de l'eau, avec $n_{\text{HNO}_3} = (1,333 \pm 1 \times 10^{-3})$

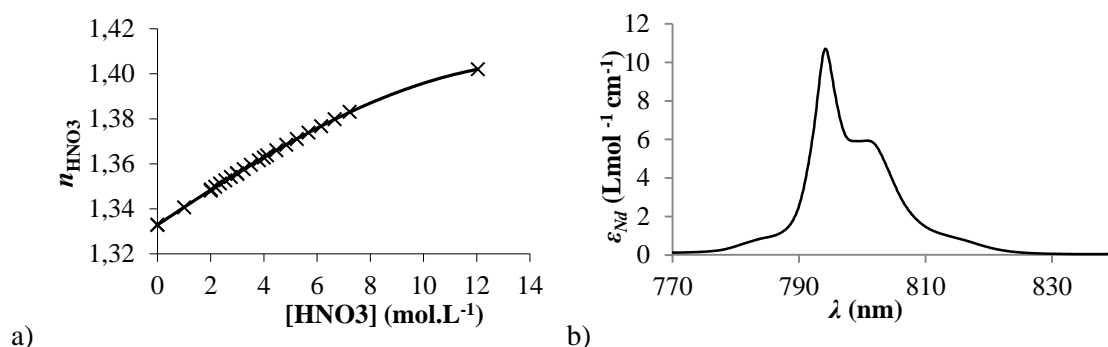


Figure II.14 : a) Indice de réfraction de l'acide nitrique en fonction de sa concentration. b) Spectre d'absorption du nitrate de néodyme hexahydraté dans une solution d'acide nitrique pH 2.

Un spectre d'absorption du nitrate de néodyme dans une solution d'acide nitrique pH 2 a été tracé (Figure II.14.b) à l'aide d'un spectrophotomètre commercial (Shimadzu UV-1800). Il présente un pic à 794 nm, avec $\epsilon_{\text{Nd}} = 11\text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. C'est le pic le plus intense dans la région de transparence des capteurs optiques intégrés sur verre (visible, proche infrarouge). D'autres pics plus intenses existent dans l'ultraviolet, mais seraient masqués par l'absorption du verre.

Une solution aqueuse de nitrate de néodyme et d'acide nitrique pH 2 a donc été choisie comme modèle pour notre étude de spectrométrie d'absorption des actinides. Son indice de réfraction aux faibles concentrations est de $(1,333 \pm 1 \times 10^{-3})$ et son pic d'absorption d'intérêt se situe à une longueur d'onde proche de 800 nm.

Nous présentons le dimensionnement de notre structure, en gardant ces caractéristiques à l'esprit.

II.2.2 Guides diffusés dans le verre BF33

Les verres borosilicates sont particulièrement adaptés à l'analyse chimique en raison de leur stabilité. Nous avons donc choisi un verre commercialisé par Schott, le Borofloat BF33® [28].

Celui-ci contient 4 % d'ions sodium, permettant la réalisation de guides d'ondes optiques par échange d'ions. Afin d'introduire le minimum de contraintes dans le verre, nous avons opté pour un échange sodium/argent, dont le procédé a déjà été évoqué en chapitre 1. La modélisation d'un tel échange est rappelée succinctement dans le paragraphe qui suit.

II.2.2.1 Obtention d'un gradient d'indice dans le BF33® : modélisation de l'échange d'ions sodium/argent

On considère ici que l'augmentation d'indice est principalement due à des différences de polarisabilité des ions Ag^+ et Na^+ et l'on néglige les contraintes induites. La distribution de l'indice de réfraction $n(x,y,z)$ est alors une fonction linéaire de la distribution de la concentration normalisée $c(x,y,z)$ d'ions argent introduits dans le verre [102] :

$$n(x,y,z) = n_{\text{sub}} + \Delta n_{\text{max}} c(x,y,z) \quad 2.34$$

Où n_{sub} est l'indice du verre et Δn_{max} la différence maximale d'indice de réfraction obtenue en échangeant la totalité des ions Na^+ disponibles du verre avec des ions Ag^+ du bain.

La détermination de la répartition de la concentration normalisée est calculée en tenant compte de deux phénomènes : l'échange d'ions à l'interface bain/verre et la diffusion des ions du bain dans le verre, conséquence du gradient de concentration ainsi produit.

La réaction d'échange à la surface est considérée comme instantanée et non perturbée par la diffusion des ions. La concentration normalisée des ions Ag^+ échangés en surface peut être exprimée comme [106] :

$$c_s = \frac{K x_{\text{Ag}}}{1 + x_{\text{Ag}}(K - 1)} \quad 2.35$$

Où x_{Ag} est la fraction molaire d'ions Ag^+ dans le bain, et K la constante d'équilibre de la réaction d'échange, fonction de la température.

En changeant ces paramètres, la concentration de surface peut donc être contrôlée.

Cet échange entraîne une diffusion des ions Ag^+ dans le verre, déterminant leur distribution de concentration. La résolution des lois de Fick permet d'aboutir à une équation aux dérivées partielles sur la concentration normalisée d'ions Ag^+ dans le verre $c(x,y,z,t)$.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{D_{\text{Ag}}}{1 - \alpha c} \vec{\nabla} c \right] \quad 2.36$$

Où $\alpha = 1 - \frac{D_{\text{Ag}}}{D_{\text{Na}}}$ est appelé le coefficient de Stewart. D_{Ag} et D_{Na} sont respectivement les coefficients de diffusion des ions Ag^+ et Na^+ dans le verre.

Sauf cas particuliers, cette équation ne peut être résolue analytiquement, et des méthodes numériques doivent être utilisées. Celles-ci nécessitent cependant de connaître les paramètres K , D_{Ag} , D_{Na} , et Δn_{max} dans le verre utilisé. Des méthodes de caractérisation, que nous présentons au paragraphe suivant, permettent de les déterminer expérimentalement.

II.2.2.2 Caractérisation du verre BF33® et extraction des paramètres d'échange

Dans un verre d'oxydes contenant de nombreux ions alcalins, un effet dit d'alcalins mixtes [124] se produit, rendant les coefficients de diffusion dans le verre dépendants de la concentration. Plusieurs modélisations ont été proposées, les plus précises contenant un grand nombre de paramètres. Dans la mesure où un nombre limité d'expériences est possible pour leur détermination, nous avons choisi un modèle ne contenant que 4 paramètres, proposé par Lupascu *et al* [125] :

$$\begin{cases} D_{Na}(c) = D_{Na_0} e^{A(1-c^2)} \\ D_{Ag}(c) = D_{Ag_0} e^{Bc^2} \end{cases} \quad 2.37$$

D_{Na_0} est le coefficient des ions sodium dans le verre lorsque celui-ci est saturé d'ions argent ($c=1$) et D_{Ag_0} le coefficient des ions argents dans le verre pour de très faibles fractions molaires ($c=0$). A et B sont les coefficients d'alcalin mixte.

Les paramètres K et Δn_{max} sont déterminés à l'aide des relations (2.34) et (2.35) en faisant varier la fraction molaire x_{Ag} :

$$\Delta n_s = \Delta n_{max} \frac{K x_{Ag}}{1 + x_{Ag}(K - 1)} \quad 2.38$$

$\Delta n_s = n_s - n_{sub}$ est la différence d'indice induite par l'échange en surface et peut être mesurée.

Aux faibles fractions molaires, l'équation (2.36) possède une solution analytique 1D sous la forme

$$c(x) = c_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Ag_0} t}} \right) \quad 2.39$$

Où x est la profondeur de diffusion, t le temps de diffusion et erfc est la fonction erreur complémentaire. Ainsi, le coefficient D_{Ag_0} peut être déterminé indépendamment des autres. La grandeur $p_{eff} = 2\sqrt{D_{Ag_0} t}$ est appelée la profondeur effective de diffusion.

Les coefficients D_{Na_0} , A et B ne peuvent quant à eux pas être déterminés indépendamment, et une méthode numérique de type Monte Carlo, minimisant l'écart entre une courbe calculée et les points expérimentaux, sera utilisée.

1.1.1.1.a) Détermination de Δn_{\max} et K

Des guides plans ont été réalisés pour déterminer la différence d'indice maximale Δn_{\max} et la constante d'équilibre K , en faisant varier x_{Ag} . Le Tableau II.1 résume les paramètres de ces échanges. Le temps d'échange détermine le nombre de modes de propagation dans le guide plan. La thermalisation permet d'éviter les chocs thermiques et l'on plonge les substrats échangés dans une solution de nitrate de fer (FeNO_3) pour réduire la formation de précipités d'argent en surface. La température du bain de sels fondus doit être inférieure à la température de transition vitreuse du Borofloat® (525°C), et ne doit pas excéder les températures d'ébullition du nitrate d'argent (444°C) et du nitrate de sodium (380°C).

Sel	T (°C)	x_{Ag}	t (heures)	Thermalisation (min)	FeNO_3 (h)
AgNO_3	353	0,05	20	3	1
AgNO_3	353	0,4	16	3	1
AgNO_3	353	0,6	16	3	1
AgNO_3	353	0,8	4	3	1
AgNO_3	353	1	4	3	1

Tableau II.1 : Paramètres d'échange pour la détermination de K et Δn_{\max}

La méthode des m-lines [126] (ou lignes noires) permet de déterminer, à l'aide d'un couplage par prisme d'une onde monochromatique dans le guide plan, les indices effectifs n_{eff} des modes de propagations dans ce guide. La méthode WKB inverse [127] permet quant à elle de remonter au profil d'indice $n(x)$ à partir de ces indices effectifs. Un nombre suffisant de modes doit être obtenu, expliquant les temps d'échange très longs. Les incertitudes sur l'indice du prisme (10^{-3}) et le banc de mesures (20" par angle) seront répercutées sur les paramètres.

Le couplage par prisme permet également la détermination de l'indice du substrat. En utilisant un laser Helium/Néon émettant à 632,8 nm, on trouve $n_{\text{sub}} = 1,467 \pm 10^{-3}$. Nous sommes alors en mesure de tracer la différence d'indice en surface Δn_{sub} en fonction de x_{Ag} (Figure II.15).

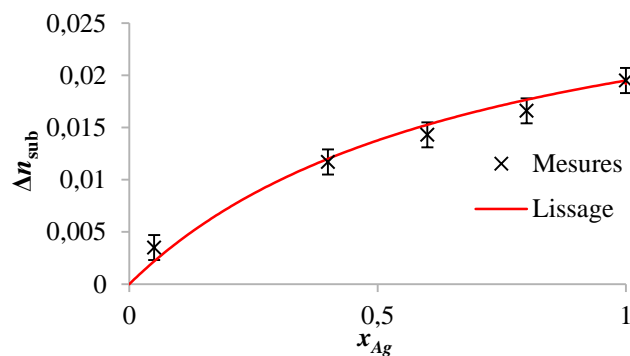


Figure II.15 : Différence d'indice de surface en fonction de la fraction molaire d'ions argent dans le bain.

Un lissage numérique (courbe continue) permet alors de déduire :

$$\begin{cases} \Delta n_{\max} = 0,02 \pm 10^{-3} \\ K = 2,4 \pm 1,2 \end{cases} \quad 2.40$$

La différence d'indice maximale est obtenue pour une fraction molaire de 1. Le nitrate d'argent étant relativement cher et des précipités d'argent ayant tendance à se former sur la surface du verre pour de grandes concentrations, on choisira un bain contenant 80 % de nitrate d'argent et 20 % de nitrate de sodium.

Dans les conditions de (2.39), c'est-à-dire pour une faible fraction molaire d'argent (ici 0,05), le coefficient D_{Ag_0} peut être déterminé indépendamment des autres paramètres de (2.37). Pour ce faire, on utilise une méthode numérique de Monte Carlo en choisissant des A , B et α nuls.

II.2.2.2.a) Détermination de $D_{Ag_0}(T)$

Le coefficient de diffusion des ions argent dépend de la température. Une nouvelle série de guides plans a été échangée pour différentes températures, avec une faible fraction molaire x_{Ag} , pour se trouver dans les conditions de (2.39). Les paramètres de ces échanges sont résumés dans le Tableau II.2.

Sel	T (°C)	x_{Ag}	t (heures)	Thermalisation (min)	FeNO ₃ (h)
AgNO ₃	333	0,05	20	3	1
AgNO ₃	343	0,05	20	3	1
AgNO ₃	353	0,05	20	3	1
AgNO ₃	363	0,05	20	3	1
AgNO ₃	373	0,05	20	3	1

Tableau II.2 : Paramètres d'échange pour la détermination du coefficient de diffusion des ions argent dans le verre.

La Figure II.16 présente la variation de D_{Ag_0} en fonction de la température, en remarquant qu'elle suit une loi d'Arrhenius :

$$D_{Ag_0} = D_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B N T}\right) \quad 2.41$$

La température absolue T est exprimée en kelvins, $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann, et $N = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹ le nombre d'Avogadro. L'énergie d'activation $E \approx 10$ kJ.mol⁻¹ et l'ordonnée à l'origine $D_0 = 3,9 \times 10^8$ μm/min sont déterminées graphiquement.

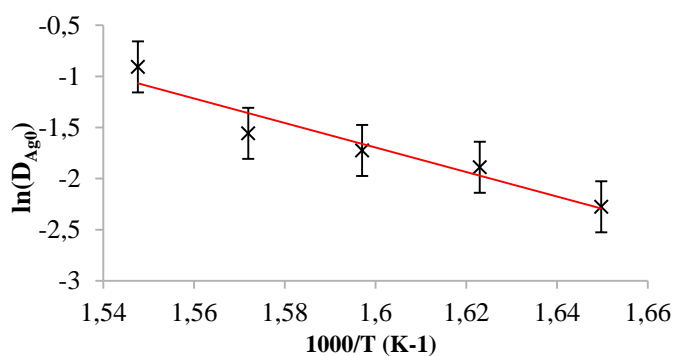


Figure II.16 : Variation du coefficient de diffusion des ions argent dans le verre en fonction de la température.

La connaissance de cette loi est intéressante pour d'éventuels recuits des substrats. Afin de rester loin de la température d'ébullition du nitrate de sodium pour ne pas risquer de dégrader le sel en cas de dérèglement du contrôle en température, nous garderons pour la suite une température de 353°C. On a alors $D_{Ag_0} = 0,165 \pm 0,04 \mu\text{m}^2\text{min}^{-1}$.

En partant des valeurs ainsi trouvées, la méthode de Monte Carlo permet de déterminer, par itérations successives, les coefficients manquants. On regroupe dans le Tableau II.3 les paramètres d'échange du verre BF33®.

K	Δn_{max}	D_{Ag_0} ($\mu\text{m}^2/\text{min}$)	D_{Na_0} ($\mu\text{m}^2/\text{min}$)	A	B	T (°C)	x_{Ag}
2,4±1,2	0,02±10 ⁻³	0,165 ±0,04	0,384 ±0,2	0,01±0,02	0,03±0,02	353	0,8

Tableau II.3 : paramètres d'échange du verre Borofloat.

Les valeurs de A et B sont petites, indiquant un faible effet d'alcalins mixtes dans le Borofloat®. Une largeur effective de diffusion pourra donc être définie dans le cas d'un guide ruban obtenu avec une fenêtre de diffusion de largeur L_r comme :

$$L_{\text{eff}} = L_r + p_{\text{eff}} = L_r + 2\sqrt{D_{Ag_0}t} \quad 2.42$$

Nous sommes maintenant en mesure de simuler la diffusion dans le BF33® afin de déterminer la distribution d'indice de réfraction de guides échangés à l'aide de l'équation (2.34). Nous utilisons pour ce faire un logiciel de diffusion aux différences finies développé au laboratoire de l'IMEP-LAHC. La propagation des ondes guidées dans de telles structures est, elle, déterminée à l'aide d'un solveur de modes commercialisé par Optiwave et basé sur une méthode implicite aux différences finies (Alternating Difference Implicit ou ADI).

II.2.3 Modicité et interaction fluide / onde guidée dans un guide à nanocanal

On étudie ici le guidage d'une onde en interaction avec un système absorbant. On rappelle que la modification de la propagation de l'onde, due à l'absorption, n'est pas prise en compte dans cette étude du guidage dans une structure à nanocanal.

II.2.3.1 Etude préliminaire

II.2.3.1.a) Modicité et interaction évanescente dans un guide ruban

Dans le but de comprendre la structure du guide à nanocanal évoquée plus haut et de voir son intérêt par rapport à une interaction évanescente, nous commençons cette sous-partie par l'étude d'un guide ruban obtenu par échange argent/sodium à 353°C, et son interaction évanescente avec un fluide d'indice de réfraction $n_f = 1,33$ (Figure II.17). La diffusion d'ions argent dans un substrat de BF33® a été simulée pour une fenêtre de diffusion de largeur L_r et un temps d'échange t_r . La largeur de fluide est égale à celle de la fenêtre de simulation de 40 μm . Sa hauteur est de 20 μm .

Sauf indication contraire, toutes les simulations sont effectuées avec une longueur d'onde de 800 nm, pour laquelle l'indice du substrat est de 1,4665 [28].

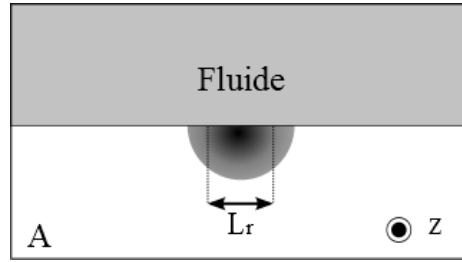


Figure II.17 : Guide ruban diffusé et fluide.

On souhaite ici étudier la modicité d'une telle structure, et l'interaction onde/fluide qu'elle permet. Comme expliqué précédemment, on cherche en général à obtenir des guides monomodes, pour simplifier le traitement des mesures. Cela est particulièrement vrai en ce qui concerne des mesures d'absorption par rapport à une référence, où la mesure doit être répétable. Pour ce faire, le guide a été simulé pour différents temps d'échange et largeurs de diffusion. La Figure II.18 présente la modicité de la structure à 800 nm et l'on a ajouté pour chaque largeur de diffusion les facteurs d'interaction entre le mode fondamental de l'onde guidée et la surface $S_f = 20 \times 40 \mu\text{m}^2$ de fluide, pour des guides monomodes.

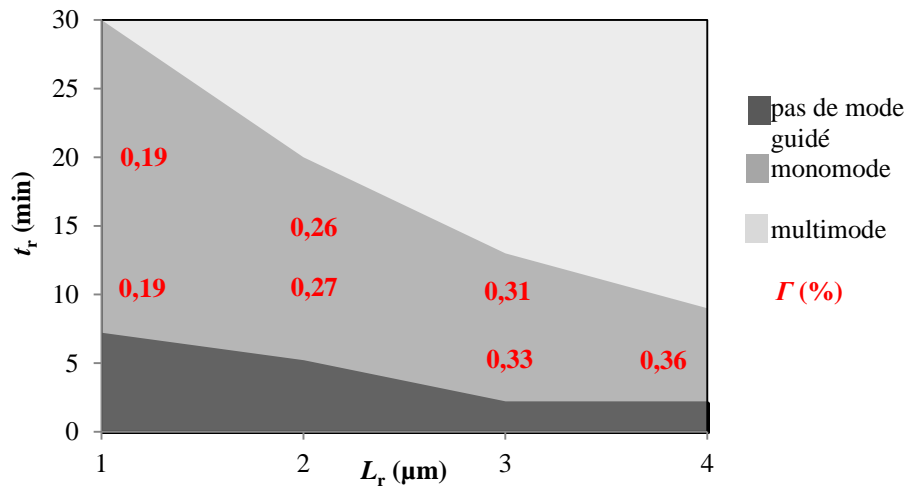


Figure II.18 : Modicité et interaction onde/fluide dans une structure évanescence, en fonction de la largeur de diffusion et du temps d'échange.

Une première observation est la diminution de la plage de monomodicité du guide avec l'augmentation de sa largeur de diffusion. Celle-ci est due à la variation des profondeurs et largeurs effectives de diffusion en racine carrée du temps (2.42).

Concernant le facteur d'interaction dans un guide monomode, celui-ci est d'autant plus grand que la fenêtre de diffusion est large et le temps d'échange court : le guide est alors large et fin, l'onde est donc guidée au plus proche de la surface et donc du fluide.

Ajoutons ici que lorsqu'un guide plan monomode est considéré (largeur $L_r = 40 \mu\text{m}$), le facteur d'interaction maximal est de 0,4 %. Dans le cas d'une interaction évanescente, celui-ci est donc inférieur à 0,4 % dans toutes les configurations.

Afin de garder une flexibilité suffisante pour le dimensionnement du guide à nanocanal, on recherche un compromis entre une large plage de monomodité et un facteur d'interaction le plus fort possible. Nous choisissons donc un guide ruban de largeur de diffusion de $3 \mu\text{m}$.

La forme typique du mode fondamental se propageant dans un guide d'ondes monomode est présentée en Figure II.19. Elle a été obtenue pour le couple $\{L_r = 3 \mu\text{m}, t_r = 10 \text{ min}\}$.

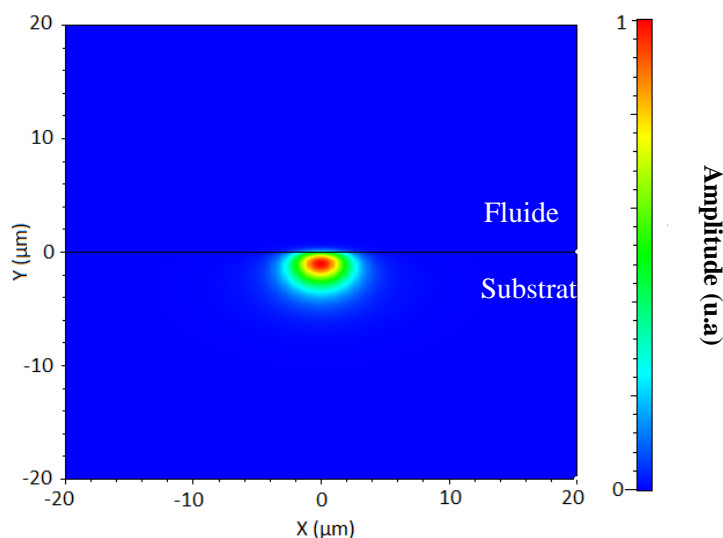


Figure II.19 : Carte de champ du mode fondamental se propageant dans un guide ruban. L'interaction avec le fluide est évanescente et donc faible.

Comme attendu, la majeure partie de l'onde guidée est confinée dans le cœur, et seule la partie évanescente ($< 0,4 \%$) interagit avec le fluide. Le champ est elliptique, avec des largeurs à mi-hauteur de $3,8 \mu\text{m}$ selon x et $3 \mu\text{m}$ selon y .

L'idée principale du guide à nanocanal est d'ajouter un cœur plan au-dessus du guide d'ondes de la Figure II.17, en adaptant la profondeur de fluide pour tirer le champ vers le haut et ainsi augmenter cette interaction.

II.2.3.1.b) Modicité d'un guide plan

Pour comprendre son influence sur le guide à nanocanal, nous avons d'abord étudié la modicité d'un guide plan constitué d'un substrat de BF33® dans lequel un cœur plan a été échangé, et au-dessus duquel un fluide a été placé. La largeur de diffusion est égale à la largeur de la fenêtre ($40 \mu\text{m}$) et l'étude porte donc essentiellement sur le temps d'échange t_{plan} . Les plages de modicité de ce guide sont résumées ci-dessous :

$$\begin{cases} 0 \text{ min} < t_{\text{plan}} < 2 \text{ min} \rightarrow \text{pas de mode guidé} \\ 2 \text{ min} \leq t_{\text{plan}} \leq 3 \text{ min} \rightarrow \text{monomode} \\ t_{\text{plan}} > 3 \text{ min} \rightarrow \text{multimode} \end{cases}$$

Nous sommes maintenant en mesure d'étudier l'influence de l'ajout d'un guide plan dans une structure ruban sur l'interaction fluide/onde guidée, dans un guide à nanocanal.

II.2.3.2 Propagation, modicité et interaction dans un guide à nanocanal

Le guide étudié est obtenu comme suit : un cœur ruban est échangé dans un premier substrat (A) de BF33®, considérant une largeur de diffusion $L_r = 3 \mu\text{m}$ et pendant un temps t_r . Un cœur plan est échangé dans un second substrat (B) avec une largeur de diffusion égale à la largeur de la fenêtre de simulation ($L_p = 40 \mu\text{m}$), pendant un temps t_{plan} . Un canal de profondeur e_f et de largeur $L_f = 40 \mu\text{m}$ est creusé dans le substrat B avant ou après échange. Le substrat B est retourné horizontalement et collé au substrat A. Pour plus de clarté, nous redessignons la structure en Figure II.20.

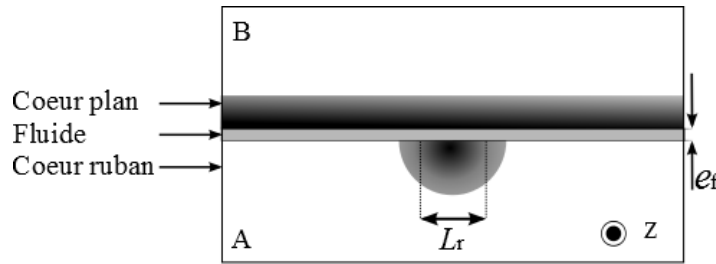


Figure II.20 : Guide à nanocanal

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe II.1.3.2, pour que l'ajout du guide plan ait un effet sur le champ, la profondeur e_f du nanocanal doit être inférieure à la longueur de décroissance exponentielle de l'onde guidée dans le fluide. En reprenant les notations du système (2.25), elle doit être inférieure à $\frac{1}{k_0 \sqrt{|n_{\text{eff}}^2 - n_f^2|}} \approx 100 \text{ nm}$. Nous commençons donc notre étude en

choisissant $e_f = 100 \text{ nm}$, et affinerons par la suite. Le canal est, dans un premier temps, creusé avant échange, de sorte que l'indice de réfraction en surface du cœur plan soit maximal.

Pour avoir une étude complète d'un guide à nanocanal, nous avons simulé son comportement pour différentes modicités des cœurs plan et ruban le composant, pris séparément.

On cherche donc dans un premier temps la modicité de guides constitués d'un cœur, plan ou ruban, échangé durant un temps t_{plan} ou t_r dans un substrat de BF33® et surmonté d'une couche de fluide. Puis l'on étudie le comportement du guide à nanocanal constitué des cœurs plan et ruban échangés durant ces mêmes temps t_{plan} et t_r .

Les temps d'échange du guide ruban ($L_r = 3 \mu\text{m}$), de 1 à 10 minutes, ont été choisis pour le rendre non guidant ou monomode (proche de la coupure du mode fondamentale « c_0 » ou proche de la

coupure du mode d'ordre 1 « c_1 »). Le guide plan a été simulé avec des temps de 1 à 5 minutes (avec un pas de 30 s), le rendant non guidant, monomode ou bimode.

Le Tableau II.4 résume les paramètres des simulations optiques.

Guide ruban	
L_r (μm)	3
t_r non guidant (min)	{ 1 ; 2 }
t_r monomode (min)	[3 ; 10]
Guide plan	
L_{plan} (μm)	40
t_{plan} non guidant (min)	1
t_{plan} monomode (min)	[1,5 ; 2,5]
t_{plan} bimode (min)	[3 ; 5]
Nanocanal	
L_f (μm)	40
e_f (nm)	100
Indice	1,33

Tableau II.4 : Paramètres de simulation.

Le coefficient d'interaction a été calculé dans chaque cas en considérant une surface de fluide $S_f = e_f \times L_f$. Contrairement à l'interaction évanescence où les facteurs d'interaction des modes TE et TM ne diffèrent que très peu, la discontinuité du champ TM aux interfaces guide/fluide implique des valeurs différentes dans le cas d'un guide à nanocanal. En raison des faibles différences d'indice, elles diffèrent cependant peu ($< 10\%$) et nous ne considérons ici que le cas TM. La Figure II.21 représente l'interaction dans un guide à nanocanal en fonction des temps d'échange des deux cœurs.

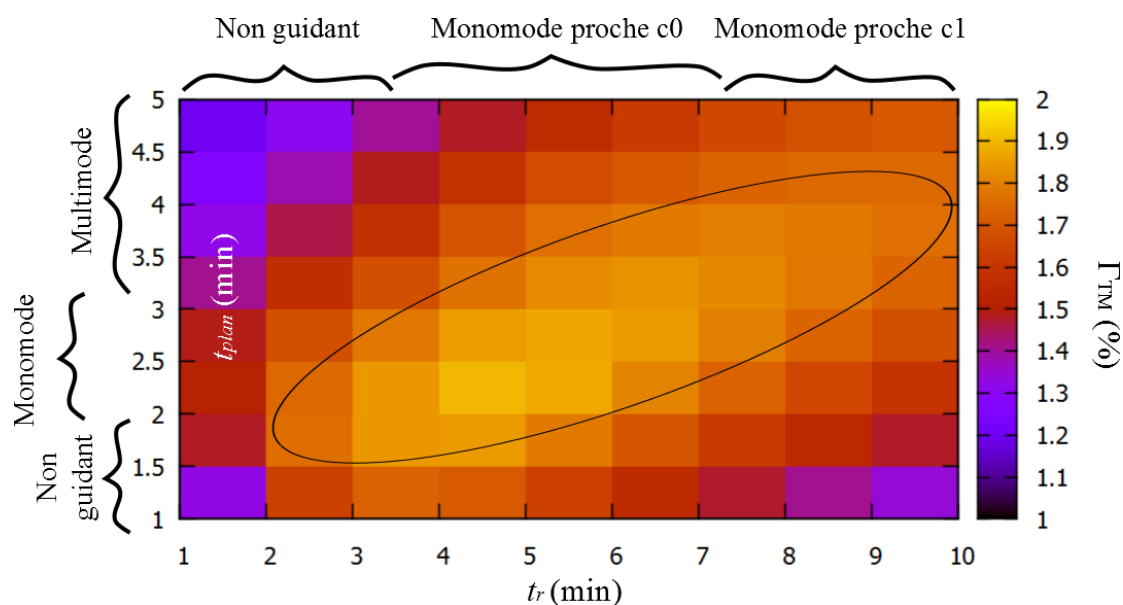


Figure II.21 : Facteur d'interaction (TM) dans une structure à nanocanal, en fonction des temps d'échange.

Deux tendances principales se dégagent de ce graphe.

Tout d'abord, le coefficient d'interaction maximal est proche de 2 %, c'est-à-dire cinq fois plus grand que le coefficient d'interaction atteignable avec une interaction par onde évanescente seule.

Ensuite, de très nombreux ensembles de paramètres permettent d'obtenir une interaction proche du maximum, et correspondent à des structures « équilibrées », c'est-à-dire où l'influence des deux cœurs est similaire. Ainsi pour un guide plan monomode et un guide ruban proche de la coupure du mode fondamental comme le couple {5 min ; 2,5 min} un facteur d'interaction, dans le guide à nanocanal, entre le fluide et le mode transverse magnétique de 1,9 % est obtenu. Lorsque le guide plan est bimode et le guide ruban est proche de la coupure du mode d'ordre 1, comme pour le couple {10 min ; 4 min}, on a $\Gamma_{TM} = 1,8 \%$.

Plus l'un des cœurs a l'avantage sur l'autre, plus l'interaction fluide/onde dans le guide à nanocanal est faible.

La représentation des cartes de champ des différentes situations illustre ces comportements. On les représente en Figure II.22.

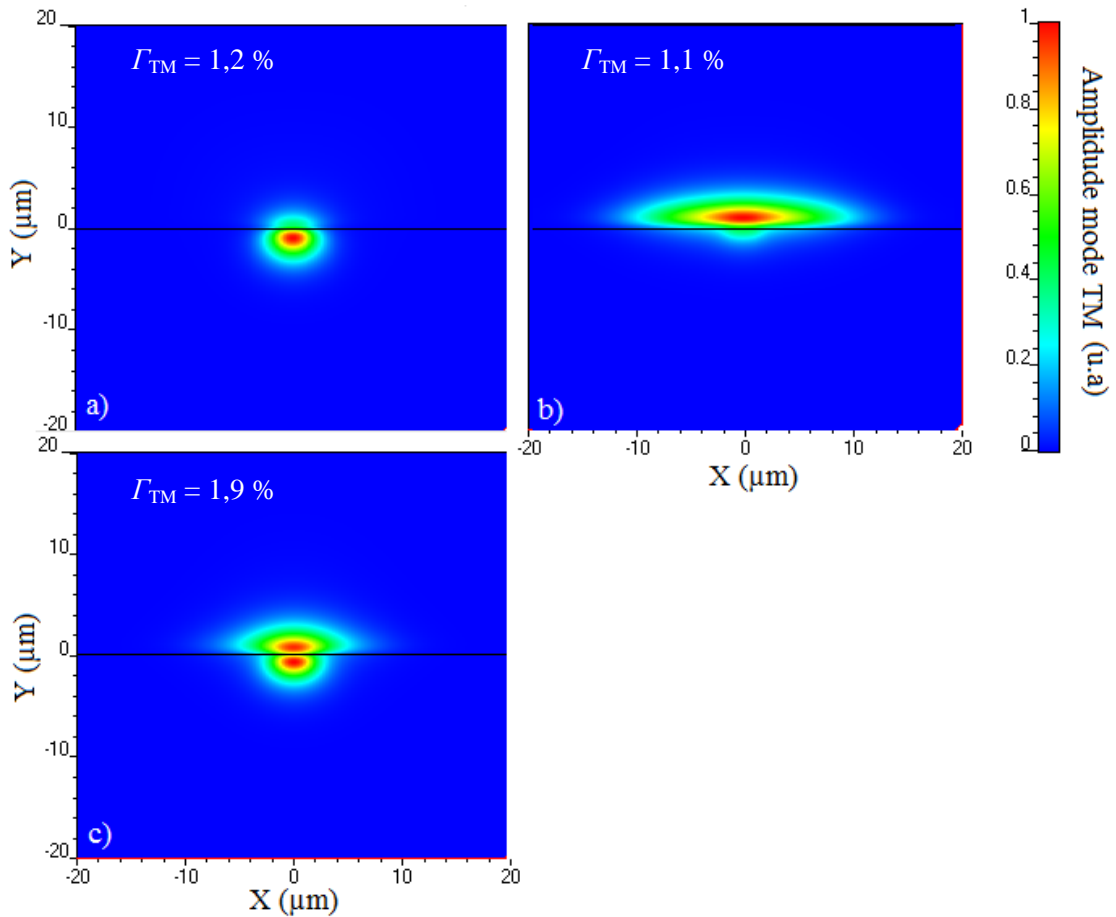


Figure II.22 : Distribution du champ TM dans un guide à nanocanal lorsque : a) le guide ruban est monomode, le guide plan ne guide pas (couple {10 min ; 1 min}) ; b) le guide ruban ne guide pas, le guide plan est bimode (couple {1 min ; 5 min}) ; c) le guide ruban est monomode, proche de la coupure du mode fondamental, le guide plan est monomode (couple {5 min ; 2,5 min}). Le nanocanal est représenté par un trait noir.

On observe bien l'importance d'une structure aussi équilibrée que possible : Si l'un des cœurs prend le dessus sur l'autre, l'onde se propagera préférentiellement dans le premier et n'interagira que peu avec le fluide (situations a et b). Pour une structure équilibrée en revanche, un mode hybride se propage au milieu des deux cœurs, et son interaction avec le fluide est augmentée (c). L'onde est alors guidée par le cœur ruban et tirée vers le haut par le cœur plan.

Concernant la modicité des guides à nanocanal, on distingue quatre cas (Figure II.23).

- Les guides déséquilibrés en faveur du cœur plan présentent plusieurs modes de propagation, correspondant à ceux se propageant dans un guide plan seul. Un seul mode du guide plan est présent si celui-ci est monomode, plusieurs s'il est multimode.
- Les guides déséquilibrés en faveur du cœur ruban monomode sont monomodes.
- Les guides équilibrés pour lesquels aucun des deux cœurs ne guide sont monomodes.
- Les guides équilibrés pour lesquels le guide ruban (pris seul) est monomode sont multimodes : ils présentent un mode fondamental et un mode d'ordre 1 hybrides, et un mode d'ordre 2 se propageant principalement dans le cœur plan. Jusqu'à une fenêtre de diffusion de $6\text{ }\mu\text{m}$, les modes d'ordre 1 et 2 sont proches de la coupure ($n_{\text{eff}1} < 1,4678 \pm 10^{-3}$). Les coupures des modes étant généralement observées en pratique pour des temps d'échange plus courts qu'en simulation, il est raisonnable de supposer que de tels guides seront monomodes en pratique.

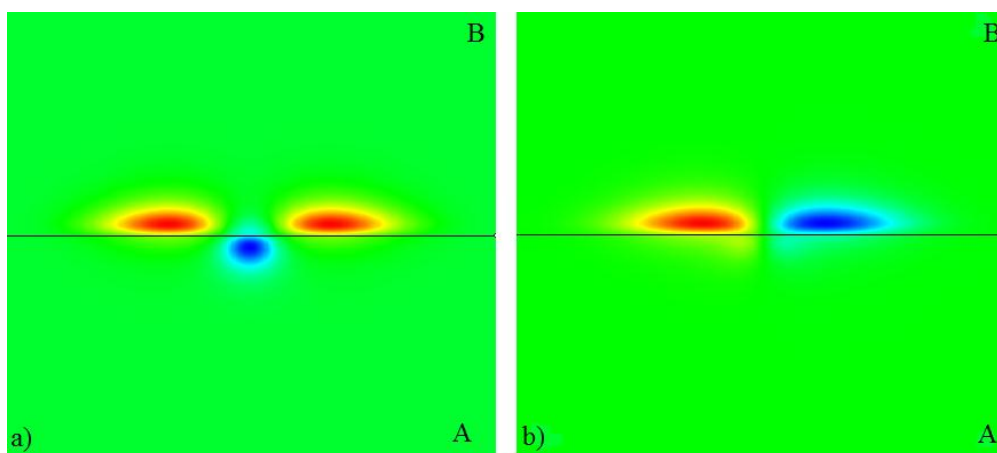


Figure II.23 : Distribution du champ TM dans un guide à nanocanal multimode couple {10 min ; 4 min}. Le mode fondamental n'est pas représenté ici. a) mode d'ordre 1 hybride. b) mode d'ordre 2 se propageant principalement dans le cœur plan.

On l'a dit, de nombreux couples $\{t_r ; t_{\text{plan}}\}$ aboutissent à des résultats similaires. Les largeurs à mi-hauteur des modes fondamentaux des structures équilibrées sont très proches. En X, elles sont de $3,8\text{ }\mu\text{m}$ dans le cœur ruban (égale à celle obtenue dans un guide ruban seul) et varient entre 6 et $6,4\text{ }\mu\text{m}$ dans le cœur plan. Selon Y, elles varient entre 4 et $4,2\text{ }\mu\text{m}$.

On considèrera par la suite le couple {5 min, 2,5 min} pour lequel le facteur d'interaction est maximal et qui est proche d'un guide monomode. Le couple {10 min ; 4 min} sera également traité, afin de garder une large latitude expérimentale.

Nous explorons, pour ces deux couples, l'influence de la profondeur de fluide sur les performances du guide.

II.2.3.3 Optimisation de la profondeur du canal

L'influence de la profondeur du nanocanal, ici creusé avant échange, sur l'interaction dans des guides à nanocanal obtenus à l'aide des couples {5 min, 2,5 min} et {10 min, 4 min}, a été tracée en Figure II.24.

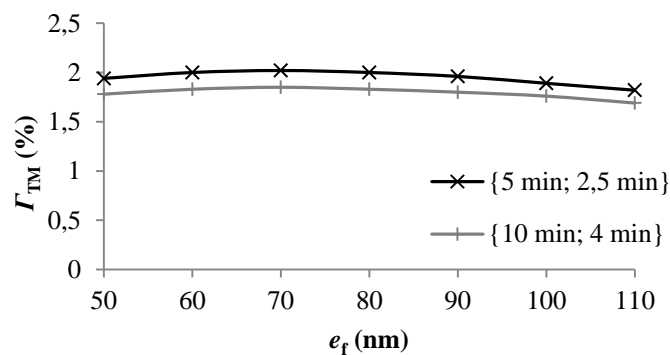


Figure II.24 : Influence de la profondeur de fluide sur l'interaction (mode TM).

Le maximum est obtenu, dans chaque cas, pour une profondeur de 70 μm . Une onde guidée dans cette structure peut en effet être vue comme la somme de deux ondes se propageant dans les cœurs plan et ruban. Un compromis doit alors être trouvé entre un recouvrement maximal entre les deux queues évanescentes des ondes et une profondeur suffisamment grande. Cependant, le facteur d'interaction varie de moins de 10 % entre 50 et 100 nm, laissant une marge de manœuvre technologique importante. Si des épaisseurs supérieures à 500 nm sont nécessaires, l'interaction devient inférieure à 0,5 % et le guide à nanocanal se comporte essentiellement comme une structure évanescente, rendant le cœur plan superflu.

En conclusion, on a montré l'intérêt d'un guide à nanocanal par rapport à une interaction évanescente, augmentant l'interaction onde/fluide d'un facteur 5 en tirant le champ vers le haut grâce à l'ajout d'un cœur plan. En réalisant des structures équilibrées, on obtient en effet des facteurs d'interaction de 2 %. De plus, les guides à nanocanal sont relativement robustes par rapport aux paramètres technologiques, ce qui simplifiera leur développement.

Dans le contexte de cette étude, la structure présentée sera utilisée pour l'analyse chimique des actinides par spectrométrie d'absorption. Leur comportement vis-à-vis des variations de matrice et de longueur d'onde doit donc être considéré.

II.2.4 Les guides à nanocanal pour l'analyse chimique

II.2.4.1 Dépendance à la matrice

Les processus de séparation chimique par voie hydrométallurgique des actinides sont complexes et nécessitent, sur un procédé industriel, un contrôle analytique périodique. Comme la matrice dans laquelle se trouve l'analyte peut varier autour d'un point de fonctionnement (en acidité ou débit par exemple, en raison des paramètres de charge ou de conduite du procédé), le choix de la méthode est primordial. En effet, outre ses performances spécifiques en termes de limite de détection et de sensibilité, son intérêt est aussi lié à son niveau de dépendance aux variations du milieu de mesure (effet de matrice). Cette dépendance s'exprime de 2 manières principales :

- Par la variation des équilibres chimiques de la solution et ses effets sur le paramètre mesuré (le spectre d'absorption pour cette étude),
- Par la variation de paramètres physiques (capacité calorifique ou indice de réfraction par exemple) susceptibles d'influencer le comportement optique du capteur.

Le choix de la méthode absorptiométrique par l'analyste suppose un bon contrôle de la chimie et de ses effets sur la spectroscopie d'absorption. En contrepartie, la méthodologie instrumentale doit être la plus stable possible sur le domaine de variation du milieu d'analyse. Ce second effet doit donc être étudié, et en particulier l'influence de changements de l'indice de réfraction de la matrice sur le comportement du capteur.

Pour étudier le comportement du guide à nanocanal lors d'un changement de matrice, les variations du coefficient d'interaction ont été tracées en Figure II.25 en fonction de l'indice du fluide entre 1,33 et 1,4. On a rapporté sur le graphique la correspondance entre l'indice du fluide et la concentration en acide nitrique (en molaires : 1 M = 1 mol.L⁻¹).

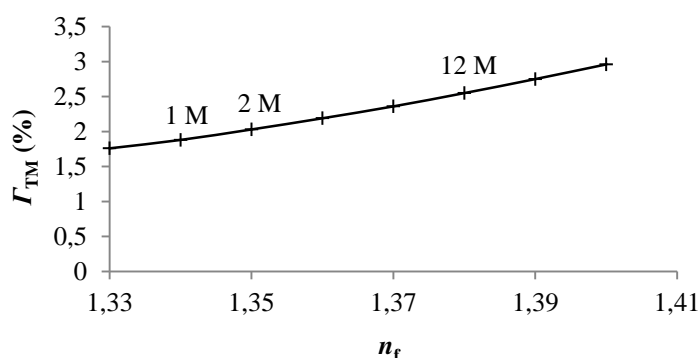


Figure II.25 : Influence de l'indice de réfraction du fluide sur le facteur d'interaction.

On observe ici une dépendance du coefficient d'interaction par rapport à l'indice. Si l'on rapporte ces valeurs d'indices à celles des concentrations en acide nitrique, on observe cependant que cette dépendance est faible. En effet, considérant une concentration initiale typique de 2 mol.L⁻¹, une variation de 50 % entraînera un changement du coefficient d'interaction de 6 % seulement.

Il est donc raisonnable de considérer l'interaction dans un guide à nanocanal suffisamment faible pour être négligée.

II.2.4.2 Dépendance à la longueur d'onde

La dépendance à la longueur d'onde est également importante dans le cadre de notre étude. Le but étant de tracer des spectres sur des domaines de longueurs d'ondes aussi larges que possible, cette dépendance doit être connue et la plus faible possible. Le coefficient d'interaction pour les couples d'intérêt et une profondeur de canal de 100 nm a donc été tracé en fonction de la longueur d'onde entre 700 nm et 1300 nm. Les précipités d'argent induits par l'échange absorbent de façon notable dans le domaine du visible, c'est pourquoi nous ne nous y intéressons pas. Les résultats sont présentés en Figure II.26.

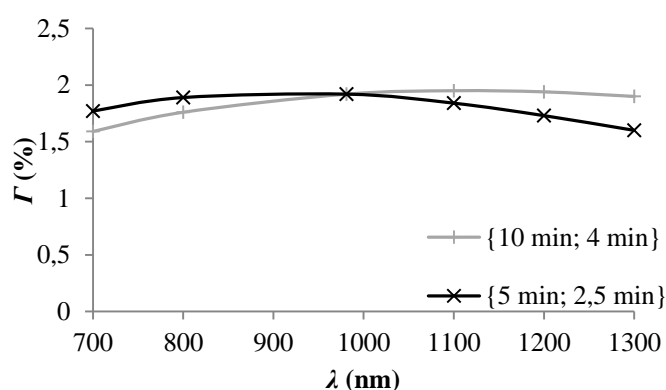


Figure II.26 : Influence de la longueur d'onde sur le coefficient d'interaction dans un guide à nanocanal.

Des maxima d'interaction sont trouvés respectivement à $\lambda = 900$ nm pour le couple {5 min ; 2,5 min} et $\lambda = 1100$ nm pour le couple {10 min ; 4 min}. En toute rigueur, l'interaction dans un guide à nanocanal est donc dépendante de la longueur d'onde. Cependant, Γ varie de moins de 10 % de sa valeur sur une plage de 500 nm, la dépendance est donc suffisamment faible pour considérer que des spectres d'absorption peuvent effectivement être tracés sur de larges domaines de longueurs d'ondes, sans nécessiter de traitement post-mesure.

CONCLUSION

En regard des théories de la spectrométrie d'absorption et de l'optique intégrée sur verre, et afin de fabriquer une structure maximisant l'interaction onde/fluide, un guide à nanocanal a été présenté et dimensionné pour l'analyse chimique par spectrométrie d'absorption moléculaire des actinides. L'originalité et l'intérêt de cette structure par rapport à une interaction purement évanescente est la création d'un mode hybride par ajout d'un cœur plan. Des facteurs d'interaction de l'ordre de 2 % peuvent être obtenus, multipliant par 5 les performances d'une interaction évanescente. De plus, la structure est peu dépendante des fluctuations technologiques et est adaptée à l'analyse chimique et spectrale.

Le chapitre suivant s'ouvre sur la présentation des procédés de fabrication de structures optiques et microfluidiques sur verre et leur co-intégration.

Chapitre III Réalisation et caractérisation d'un guide à nanocanal sur verre

SOMMAIRE

Introduction	74
III.1 Etude pour la réalisation de canaux micro et nano-fluidiques sur substrat de verre	74
III.1.1 Gravure de canaux et accès fluidiques	74
III.1.2 Encapsulation	79
III.1.3 Ecoulement dans un nanocanal sur substrat de verre	82
III.2 Fabrication d'un guide à nanocanal.....	84
III.2.1 Guides droits et accès microfluidiques.....	85
III.2.2 Guide plan et nanocanal	86
III.2.3 Collage moléculaire du guide à nanocanal et polissage	88
III.2.4 Paramètres de fabrication du dispositif final	91
III.3 Propriétés optiques du guide à nanocanal.....	92
III.3.1 Modicité et forme du champ.....	92
III.3.2 Pertes d'insertion	94
III.4 Le guide à nanocanal pour la spectrométrie d'absorption.....	97
III.4.1 Objectifs	97
III.4.2 Outils et produits chimiques	97
III.4.3 Faisabilité d'une mesure spectrophotométrique et courbe d'étalonnage.....	99
III.4.4 Caractérisation du guide à nanocanal comme capteur chimique	103
Conclusion.....	115

INTRODUCTION

La réalisation et la caractérisation, optique et pour l'analyse chimique, d'un guide à nanocanal sur verre, tel que nous l'avons dimensionné au chapitre précédent, sont ici développées. Le guide à nanocanal est une structure complexe qui requiert un nombre d'étapes de fabrication important. Dans une première partie, les procédés de gravure sur verre et d'encapsulation seront étudiés en vue de la fabrication de nano et micro canaux. Nous nous intéresserons ensuite succinctement à l'écoulement d'un fluide dans un canal de dimensions nanométriques et verrons l'intérêt de l'ajout d'accès microfluidiques. Dans une seconde partie, le procédé de fabrication du guide à nanocanal sera détaillé. La co-intégration de guides d'ondes optiques et de structures fluidiques soulevant un certain nombre de problèmes, nous reviendrons notamment sur les procédés de gravure et de collage de verres échangés. La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation optique des guides à nanocanal réalisés. Finalement, nous présenterons une caractérisation du dispositif pour l'analyse spectrophotométrique.

III.1 ETUDE POUR LA REALISATION DE CANAUX MICRO ET NANO-FLUIDIQUES SUR SUBSTRAT DE VERRE

III.1.1 Gravure de canaux et accès fluidiques

La réalisation de canaux micro et nano fluidiques sur verre est constituée de deux étapes principales : la gravure et l'encapsulation. Nous rappelons les méthodes de gravure du verre présentées en chapitre 1 en les détaillant et réalisons une étude pratique de leur faisabilité avec les équipements disponibles à l'IMEP-LAHC, afin de choisir la méthode la plus adaptée à notre étude.

III.1.1.1 Gravure humide

La gravure humide dans des solutions d'acide fluoridrique (HF) du verre est une gravure isotrope aux vitesses importantes et au coût peu élevé.

La difficulté principale de la gravure HF du verre est la formation de composés non volatiles à sa surface qui bloquent la gravure par endroit et forment des défauts. Le verre contient en effet divers oxides (MgO , CaO , Al_2O_3 , Na_2O), dont la réaction avec le fluor produit des espèces insolubles. L'ajout d'acide chloridrique (HCl) à la solution d'attaque permet de limiter ces phénomènes [128]. Un autre paramètre important de la gravure humide du verre réside dans le choix du masque et notamment de sa sélectivité et de sa qualité. Pour des gravures peu profondes ($< 30 \mu\text{m}$), le choix se porte généralement sur des résines [34,35]. Lorsque des profondeurs plus importantes sont nécessaires, des masques de métal, comme le Cr/Au sont utilisés, mais entraînent la formation de trous dans le verre. Une alternance de plusieurs couches permet de diminuer ce phénomène. D'autres masques tels que le polysilicium déposé par LPCVD, le silicium amorphe

par PECVD, ou le carbure de silicium ont été rapportés [35]. Une attention particulière doit être observée sur la qualité du masque, les contraintes engendrées et son caractère hydrophobe ou hydrophile [35] : une surface hydrophobe et présentant des contraintes faibles améliore la qualité de la gravure.

La gravure humide du BF33® a été étudiée en utilisant les moyens existants à l'IMEP-LAHC. Nous avons voulu vérifier la tenue de différentes couches masquantes disponibles, les vitesses de gravure du verre et l'apparition d'éventuels défauts. La procédure suivie est décrite ci-après.

Des substrats de verre sont nettoyés à l'aide d'un détergent, puis une couche masquante est déposée, par évaporation (aluminium), pulvérisation cathodique (alumine ou chrome), ou centrifugation (résine). Une étape de photolithographie suit, à l'aide d'un masque contenant des segments de 10 à 100 µm de largeur. Les substrats sont ensuite découpés et plongés dans une solution de HF concentrée à 49 % pour différentes durées. Les masques sont éliminés à l'aide d'une gravure chimique appropriée et un profilomètre est utilisé pour mesurer la profondeur de gravure.

La tenue des couches masquantes est un paramètre important de notre étude, dans la mesure où elle donne une idée de la simplicité du procédé de fabrication. En effet, un masque de résine permet de passer directement à la photolithographie, tandis que des masques d'alumine ou d'aluminium, imperméables à l'échange d'ions, peuvent potentiellement être utilisés à la fois pour l'échange et la gravure. Le Tableau III.1 présente les caractéristiques des masques utilisés et leur tenue aux gravures HF. Comme on le remarque ici, seul le chrome résiste à une gravure dans une solution de HF concentré à 49 %, ce qui ne permet pas la simplification du procédé de fabrication. La tenue de l'alumine et de la résine ont alors été étudiées dans une solution de HF diluée à 5 %, avec peu de succès, une épaisseur de 80 nm d'alumine ne permettant de graver qu'une vingtaine de nanomètres de verre. Seul un masque de chrome peut donc être envisagé ici.

Masque	Dépôt par	Avantages	Tenue 49 %	Tenue 5 %
Résine 1805 (0,5 µm)	Centrifugation	Procédé simplifié	<10 s	< 1 min
Aluminium (160 nm)	Evaporation	Imperméable à l'échange	<10 s	/
Alumine (80 nm)	Pulvérisation	Imperméable à l'échange	<10 s	< 5 min
Chrome (350 nm)	Pulvérisation	/	> 30 min	/

Tableau III.1 : Paramètres des couches masquantes et tenue à la gravure.

La vitesse de gravure du Borofloat® dans une solution de HF à 49 % a donc été établie en utilisant un masque de chrome. On trace, en Figure III.1, la profondeur de gravure en fonction du temps qu'a passé l'échantillon dans la solution d'attaque. Les incertitudes ont été déterminées en calculant l'écart type sur cinq mesures. Une vitesse de gravure de $(5 \pm 1) \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ est déduite, correspondant aux valeurs rapportées dans la littérature.

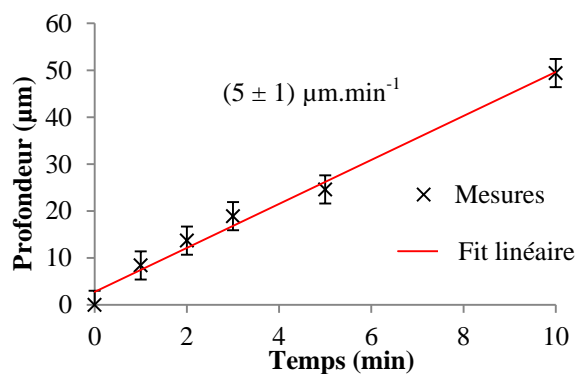


Figure III.1 : Taux de gravure du BF33® par l'acide fluoridrique concentré (49 %), avec masque de chrome.

Le verre BF33® contient 82 % de silice et 5 % d'oxyde de bore, qui forment avec le fluor des composés fortement volatiles. Il contient en revanche 7 % d'alumine et 6 % d'oxyde de sodium, réagissant avec le fluor pour former des composés non volatiles, qui restent à la surface du verre durant la gravure et agissent localement comme des masques, formant ainsi des défauts. Ceux-ci sont effectivement observés dans le cas d'une solution concentrée, après des temps de gravure de 5 minutes. Après 10 minutes ils deviennent prépondérants. Des images de tels défauts sont présentées en Figure III.2. L'usage d'acide chloridrique pourrait aider à diminuer ces défauts mais le chrome étant attaqué par cette espèce, nous ne pouvons pas l'utiliser ici. De plus, l'alternance de couches de chrome et d'or également rapportée dans la littérature pour limiter ce phénomène serait lourde à mettre en œuvre avec les équipements disponibles.

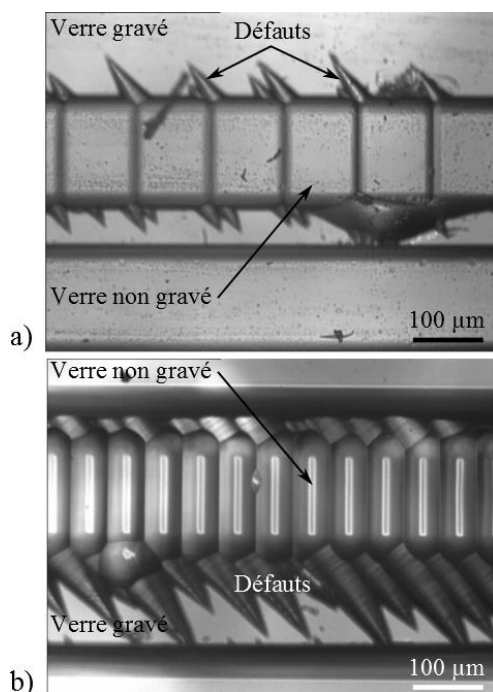


Figure III.2 : Défauts induits dans le verre Borofloat lors d'une gravure HF avec masque de chrome. a) après 5 minutes. b) après 10 minutes.

En conclusion, la gravure humide dans l'acide fluoridrique du verre Borofloat® est possible, avec des vitesses relativement importantes et des facteurs de forme faibles. Un masque de chrome est

nécessaire, et le temps de gravure doit être inférieur à 5 minutes pour éviter la présence de défauts, impliquant une profondeur maximale de 20 µm. La procédure présente en outre des contraintes de sécurité importantes.

III.1.1.2 Gravure sèche par plasma

Contrairement à la gravure humide uniquement basée sur des réactions chimiques, la gravure sèche par plasma est dite « physico chimique » : des ions de gaz fluorés réagissent en effet avec le verre pour former des composés volatiles, ensuite arrachés à l'aide d'un gaz, très souvent l'oxygène ou l'argon (inerte), par gravure physique. Les ions étant accélérés verticalement vers la surface, par établissement d'une différence de potentiel, la gravure s'effectue de façon directionnelle. De même que pour la gravure humide, les composants du verre réagissent cependant avec le fluor pour former des espèces non volatiles qui agissent comme des couches masquantes, bloquant la gravure et formant des défauts. La concentration du gaz inerte est souvent augmentée afin de favoriser la gravure physique du verre et d'éliminer ces composés indésirables [129]. Les masques sont généralement constitués de silicium amorphe ou polycristallin ou de couches métalliques telles que le nickel électro galvanisé [33,130] ou le chrome [107]. L'utilisation de résine épaisse SU8 a aussi été rapportée [131] avec une sélectivité cependant très faible.

La profondeur de gravure atteignable avec une machine de RIE classique est relativement faible (autour d'un micron) à cause des composés fluorés non volatiles. La RIE-ICP (Inductively Coupled Plasma) permet de densifier le plasma et de travailler à des pressions faibles (de l'ordre de quelques mTorr), améliorant la gravure physique du verre [33]. Les vitesses de gravure atteignent alors quelques centaines de nanomètres par minute, permettant de graver jusqu'à une profondeur d'une dizaine de micromètres avec des facteurs de forme de l'ordre de 10.

Une RIE-ICP n'était cependant pas disponible à l'IMEP-LAHC lors de la partie expérimentale de cette thèse. Nous nous sommes donc contentés d'une machine classique. La procédure suivie est équivalente à celle présentée pour la gravure humide.

Les paramètres de gravure sont résumés dans le Tableau III.2. De l'oxygène est disponible pour la gravure physique mais il ne peut être introduit dans l'enceinte en même temps que les gaz réactifs.

Pression (mTorr)	Puissance (W)	Température	Gaz
50	70	ambiante	SF ₆ (2,5 sccm) CHF ₃ (50 sccm)

Tableau III.2 : paramètres de gravure.

Seuls des masques d'alumine, aluminium et de résine 1805 ont été utilisés ici. Leurs propriétés face à la RIE sont présentées dans le Tableau III.3. La résine 1805 présente un taux de gravure

important, et ne peut être utilisée pour des gravures de plus de 3 minutes. Les taux de gravure de l'aluminium et de l'alumine sont bien plus faibles.

Masque	Dépôt par	Avantages	Vitesse (nm.min ⁻¹)	Tenue RIE (min)
Résine 1805 (0,5 µm)	Centrifugation	Procédé simplifié	170	< 3
Aluminium (160 nm)	Evaporation	Imperméable à l'échange	3	60
Alumine (80 nm)	Pulvérisation	Imperméable à l'échange	3	30

Tableau III.3 : Vitesses de gravure des masques et résistance.

L'alumine et l'aluminium étant imperméables à l'échange d'ions, l'utilisation d'un seul masque pour deux étapes du procédé peut donc être envisagée.

Nous nous intéressons maintenant aux vitesses de gravure du Borofloat®.

Les temps de gravure vont de 5 à 60 minutes, et les échantillons sont masqués soit par de l'alumine, soit par de l'aluminium. La profondeur gravée est représentée en fonction du temps sur la Figure III.3

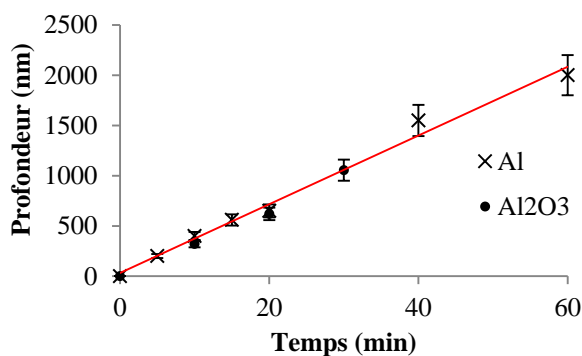


Figure III.3 : Vitesse de gravure du verre BF33®, masques d'aluminium et d'alumine.

Les vitesses de gravure sont sensiblement les mêmes, de l'ordre de 30 nm.min⁻¹. Une profondeur maximale de $(1,1 \pm 0,1)$ µm peut être atteinte avec une couche d'alumine de 80 nm. Elle est de $(2,1 \pm 0,1)$ µm pour un masque d'aluminium d'épaisseur 160 nm. La gravure d'un nanocanal d'une centaine de nanomètres se fait en un peu plus de 3 minutes.

Les incertitudes relativement importantes (10 % de la valeur) observées viennent de la forte rugosité de la surface gravée, elle-même due à la formation de composés fluorés non volatiles à la surface du verre. Cette rugosité est visible sur l'image prise par microscope à force atomique (AFM) de la Figure III.4 : des plots d'une dizaine de nanomètres de haut sont répartis de manière aléatoire sur la surface du verre gravé. Afin de les éliminer, nous avons tenté de mettre en place une alternance de gravure chimique avec la recette du Tableau III.2, et de gravure physique par plasma d'oxygène (100 mTorr, 150 W, à température ambiante). Aucune amélioration de l'état des surfaces n'a été observée. Les puissances et pressions atteignables ici sont en effet trop faibles pour favoriser la gravure physique du verre. La mise en place d'une RIE ICP devrait permettre de remédier à ces problèmes.

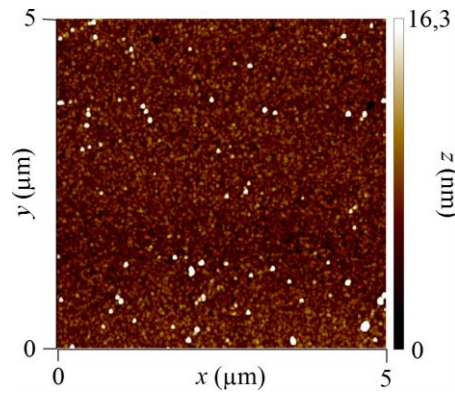


Figure III.4 : Rugosité d'un substrat de verre gravé BF33® par plasma fluoré. Image AFM.

III.1.1.3 Comparaison et choix d'une méthode

Le Tableau III.4 résume les propriétés des gravures humide et sèche du Borofloat®.

Type	v ($\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$)	p_{max} (μm)	Masque	Isotrope ?	Contraintes
HF	5	20	Chrome	Oui	+
RIE	3×10^{-2}	2	Al, Al_2O_3	Non	-

Tableau III.4 : Comparaison des gravures humide (HF) et sèche (RIE). v est la vitesse de gravure et p_{max} la profondeur.

Bien que la gravure HF soit plus rapide et permette d'atteindre une profondeur plus importante, elle est isotrope et relativement contraignante. La gravure sèche par plasma ne permet de graver que sur des profondeurs inférieures à 2 μm avec de très faibles vitesses. Cependant, elle présente l'avantage non négligeable de pouvoir utiliser des masques d'alumine ou d'aluminium, imperméables à l'échange d'ions. De plus, le composant fluidique principal de la structure à réaliser est un canal de 100 nm de profondeur, qui peut être gravé en quelques minutes. Nous utiliserons donc la gravure sèche par plasma pour la suite de cette étude.

III.1.2 Encapsulation

Afin de pouvoir faire circuler un fluide dans les canaux gravés, ceux-ci doivent être encapsulés. Une technique simple et largement répandue est de reporter un polymère à la surface du substrat. Cette technique n'est cependant pas adaptée à notre étude, non seulement en raison de la faible résistance des polymères aux rayonnements ionisants, mais aussi pour la fonction optique que nous cherchons à fabriquer : on souhaite coller l'un sur l'autre deux gaufres de verre échangées.

Trois principaux types de collage pour les structures microfluidiques sont répertoriés dans la littérature : le collage par couche adhésive [132,133], le collage anodique [134], et le collage direct. Le collage par couche adhésive consiste, comme son nom l'indique, à introduire une couche (epoxy, colle UV, polymère ou résine) assurant le collage entre les deux substrats. Elle n'est pas adaptée à notre étude dans la mesure où elle implique l'introduction de matière sensible aux rayonnements ionisants, dans la structure. Le collage anodique nécessite au moins un substrat conducteur, et ne peut donc pas être envisagé dans le cadre de cette étude sur verre. Le collage direct repose, lui, sur l'adhésion spontanée de deux substrats, renforcée par un recuit thermique.

On distingue trois types de collages directs : le collage par fusion [135], le collage thermique [136] et le collage moléculaire. Les deux premiers sont caractérisés par un recuit thermique à haute ($\sim 600^{\circ}\text{C}$ pour des verres borosilicates) voire très haute ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$ pour le quartz) température et entraînerait la destruction par rediffusion des guides d'ondes créés par échange d'ions. Nous nous intéressons donc ici au collage moléculaire, compatible avec les procédés à basses températures. Celui-ci est dit hydrophile lorsque deux surfaces hydrophiles sont mises en contact ou hydrophobes lorsque les surfaces présentent ce caractère. Le verre étant hydrophile, nous ne nous intéresserons qu'aux mécanismes de ce collage. De très nombreuses études ont été publiées mettant en jeu différents matériaux [137,138], et notamment le verre [139] à faibles températures ($T < 150^{\circ}\text{C}$). Le collage moléculaire est essentiellement basé sur trois mécanismes : l'adhésion spontanée, l'effet de fracture lente et la consolidation par recuit thermique.

III.1.2.1 L'adhésion spontanée

La Figure III.5 résume son principe. Deux substrats hydrophiles présentant une faible rugosité de surface et préalablement nettoyés sont mis en contact dans un environnement le plus propre possible, à température ambiante. Une onde de contact est alors créée par application d'une pression mécanique (a). Les deux surfaces se rapprochent l'une de l'autre en raison de l'attraction de van der Waals et l'adhésion est faite par création de ponts hydrogènes entre les molécules de silanol (SiOH) présentes sur chaque surface [140]. L'onde de contact se propage alors (b) par expulsion de l'air présent à l'interface jusqu'à ce que les deux substrats soient entièrement en contact (c) au bout de quelques secondes. L'optimisation de cette étape implique l'optimisation des procédés de nettoyage et de préparation de la surface ou « activation » afin de créer le plus grand nombre de groupe silanol. De nombreux procédés d'activation ont été rapportés, parmi lesquels l'activation par plasma oxygène [139,141], l'activation chimique [142], et le polissage chimique ou mécanique [143].

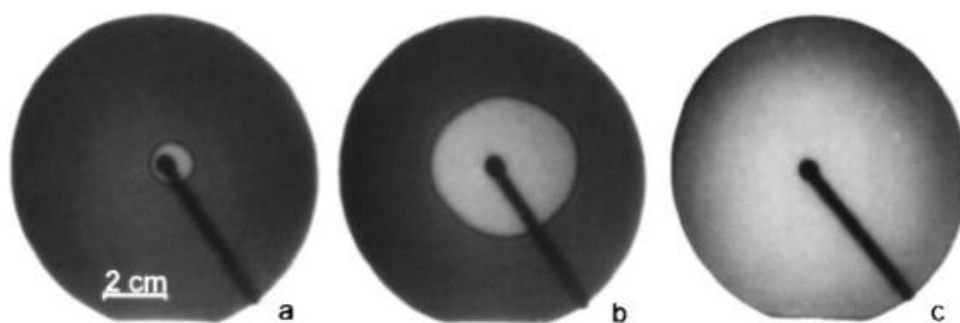
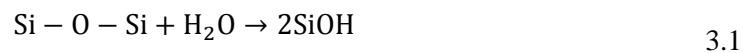


Figure III.5 : Adhésion spontanée de deux substrats de silicium oxydés. Photographies infrarouges d'après [144]. a) Création d'une onde de contact par application d'une pression mécanique, b) propagation de l'onde de contact après 2 s, c) après 5 s.

III.1.2.2 L'effet de fracture lente

Il a été démontré [138,145] qu'une phase de réarrangement des molécules à l'interface des deux substrats à des températures inférieures à 110°C permettait d'augmenter la force de collage jusqu'à une valeur de saturation : c'est le phénomène de fracture lente (*slow fracture effect*). Les molécules d'eau à l'interface diffusent et se lient avec des groupes siloxane (SiOSi) des substrats, créant de nouvelles liaisons SiOH selon la réaction (3.1) et permettant de nouvelles liaisons hydrogènes entre les deux surfaces. L'énergie de saturation est obtenue lorsque tous les groupes siloxane encore présents à la surface des verres ont été transformés en groupes silanol.



Ces liaisons hydrogènes étant réversibles, une étape de recuit thermique doit suivre afin de les transformer en liaisons covalentes.

III.1.2.3 Le recuit thermique

Le recuit thermique, à des températures supérieures à 110°C permet la formation de groupes siloxane (liaisons covalentes) entre les deux surfaces selon la réaction (3.1) dans le sens inverse, augmentant considérablement leur force de collage, jusqu'à 1J/m² [138]. Les molécules d'eau produites diffusent pour la plupart vers l'extérieur, et leur concentration diminue avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 150°C.

Il a été démontré [138] que l'énergie de collage n'augmentait pas entre 150°C et 800°C en raison de la présence d'air dans les zones de contact due au piégeage de gaz dans des micro cavités et à la rugosité même faible des surfaces. Ainsi, un recuit à relativement faibles températures est suffisant pour assurer un collage de bonne qualité entre deux surfaces hydrophiles.

III.1.2.4 Procédé classique de collage sur verre

Les collages de capots ont été réalisés à l'aide d'un procédé classique au laboratoire, à savoir

- Une étape de nettoyage à l'aide d'un détergent et de rinçage/séchage à la centrifugeuse
- Une étape d'activation mécanique par frottement.
- Une étape de collage avec application d'une pression et expansion de l'onde de contact
- Une étape de recuit thermique à 150°C pendant 35h sous vide.

Il est important de noter ici que ce procédé convient à des verres contenant des motifs fluidiques mais non échangés. Nous verrons dans la seconde partie de ce chapitre que les contraintes introduites par les structures optiques détériorent la qualité du collage.

Le prochain paragraphe est dédié à l'écoulement d'un fluide dans des structures microfluidiques fabriquées à l'aide des procédés présentés plus haut.

III.1.3 Ecoulement dans un nanocanal sur substrat de verre

III.1.3.1 Théorie

Plusieurs études de l'écoulement capillaire dans des canaux nanofluidiques de profondeurs allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres ont été publiées ces dernières années [146–150]. Toutes s'accordent sur la vérification, pour des canaux nanométriques, de la loi de Washburn qui décrit l'avancée d'un fluide dans le cas de dimensions microscopiques, sous l'effet de tensions capillaires. Dans le cas d'un nanocanal rectangulaire ouvert à ses deux extrémités seulement, dont la profondeur est bien plus faible que la largeur ($e_f \ll L_f$), la longueur parcourue L par un fluide au bout d'un temps t s'exprime comme :

$$L = D\sqrt{t} = \sqrt{\frac{(e_f \gamma \cos \theta)}{3\mu}} \sqrt{t} \quad 3.2$$

Où γ est la tension de surface du fluide, μ sa viscosité, et θ l'angle de contact dynamique entre le ménisque et la paroi du canal. L'effet de la gravité est ici négligé et l'on considère uniquement les forces capillaires induites par la pression de Laplace et la résistance hydraulique qui découle de la loi de Poiseuille [151].

Ces études montrent cependant que le coefficient de Washburn (D) est en général plus faible dans le cas de nanocanaux, se traduisant par une viscosité apparente plus importante. D'autres effets ont également été rapportés pour expliquer cette déviation, notamment la formation de bulles d'air qui ralentiraient l'écoulement [149].

Ainsi, des vitesses de remplissage de l'ordre du centimètre par minute ont été rapportées [146–150]. Une telle vitesse est relativement faible, notamment dans le cadre de cette étude où une longueur d'interaction aussi grande que possible est nécessaire.

III.1.3.2 Accès microfluidiques

Afin de tester l'écoulement dans un nanocanal encapsulé, le fluide doit tout d'abord être amené à la structure. Pour ce faire, des microcanaux peuvent être réalisés par gravure chimique. Cependant, cela requiert la fabrication d'un masque de lithographie et alourdit la fabrication. Lorsque des accès droits, rugueux, et de dimensions peu précises suffisent, la technique de sciage diamant permet de creuser des canaux fluidiques de surface $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ en quelques minutes. Le perçage diamant permet, lui, de creuser des trous traversants dans le verre afin d'amener le fluide dans les canaux d'accès.

Nous disposons au laboratoire d'une scie diamant de lame d'épaisseur $200 \mu\text{m}$ sur laquelle sont collés des grains de diamant de diamètres $1 \mu\text{m}$. Des traits de scie de $(235 \pm 10) \times (180 \pm 10) \mu\text{m}^2$ peuvent être creusés sur la longueur d'un substrat de 6 cm de diamètre, de façon reproductible (Figure III.6). Des trous ont également été réalisés à l'aide d'un foret diamant de diamètre $0,5 \mu\text{m}$.

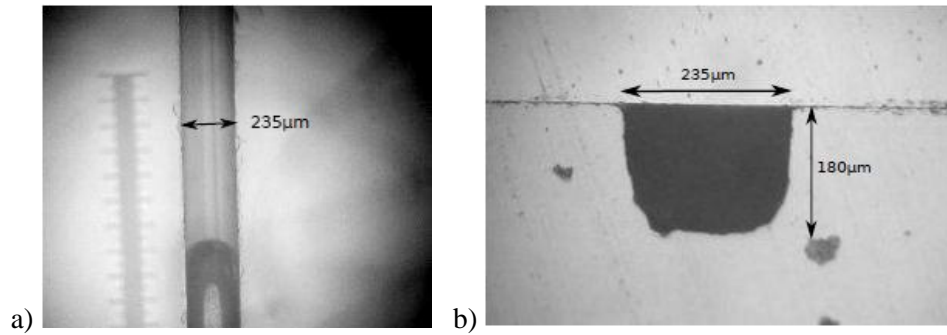


Figure III.6 : Traits de scie réalisés à l'aide d'une scie diamant. a) vue de dessus. b) vue de face. (d'après [1]).

III.1.3.3 Tests pratiques et optimisation de l'écoulement dans un nanocanal sur substrat de verre

Une étude pratique a été réalisée pour vérifier qu'une solution aqueuse peut effectivement s'écouler dans un nanocanal creusé dans le verre BF33® et profond de 100 nm, et avec des vitesses comparables à celles prévues par la littérature. Des nanocanaux de largeur de 100 μm à 1 mm sont gravés par plasma fluoré durant 3 minutes, aboutissant à une profondeur de 100 nm. Des microcanaux sont creusés à l'aide d'une scie diamant perpendiculairement aux nanocanaux pour l'introduction du fluide, et un capôt est finalement collé. Le dispositif de test est présenté sur la photographie (a) de la Figure III.7 avant introduction du fluide. Les nanocanaux sont plus clairs que le reste du substrat.

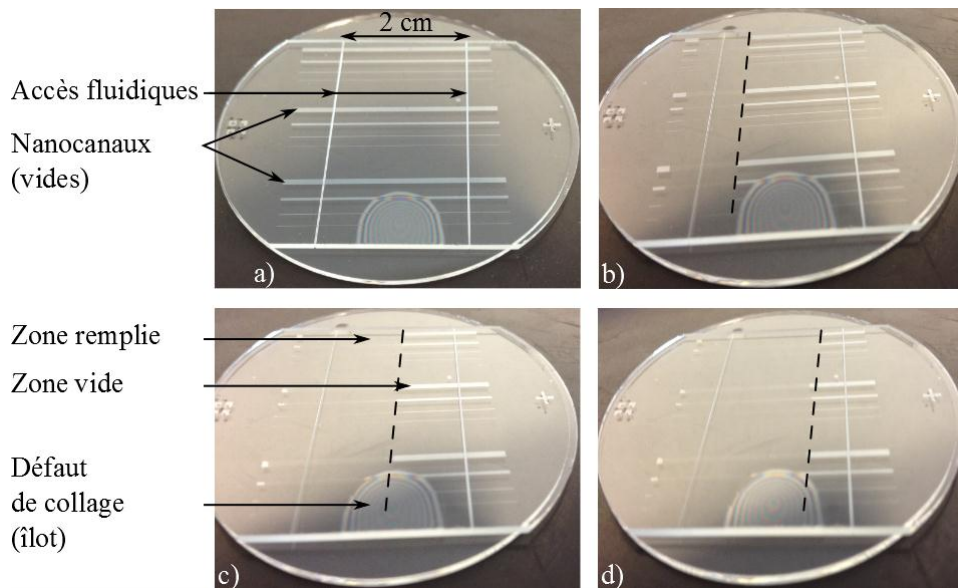


Figure III.7 : Tests d'écoulement dans un nanocanal. a) avant introduction du fluide, b) 10 secondes après introduction, c) 1 minute après introduction, d) 2 minutes après introduction. Le trait en pointillés indique la position du ménisque.

Les photographies (b), (c) et (d) présentent l'écoulement dans les nanocanaux respectivement 10 secondes, 1 minute et 2 minutes après introduction du fluide. La vitesse est indépendante de la largeur du canal, et légèrement inférieure au centimètre par minute, comme prévu par la littérature. Le temps de séchage est beaucoup plus long (journée) en raison de la pression plus élevée dans le nanocanal qu'à l'extérieur.

Afin d'augmenter les vitesses d'écoulement et de séchage pour effectuer des mesures sans contrainte de temps, des micro-canaux sont réalisés parallèlement à la plus longue dimension du canal, comme schématisé Figure III.8. Le fluide d'intérêt est introduit dans un réservoir seulement et s'écoule vers le second réservoir par le nanocanal. La longueur critique est donc ramenée à la largeur du nanocanal. En raison de la difficulté d'aligner à l'œil nu des motifs de dimensions micrométriques, cette largeur est millimétrique. Le temps de remplissage d'un nanocanal de 4 cm de long est alors de l'ordre de la dizaine de secondes, et il sèche en quelques minutes. Une telle approche permet en outre de fabriquer des accès microfluidiques parallèles aux guides d'ondes, afin de ne pas perturber le comportement optique du dispositif.

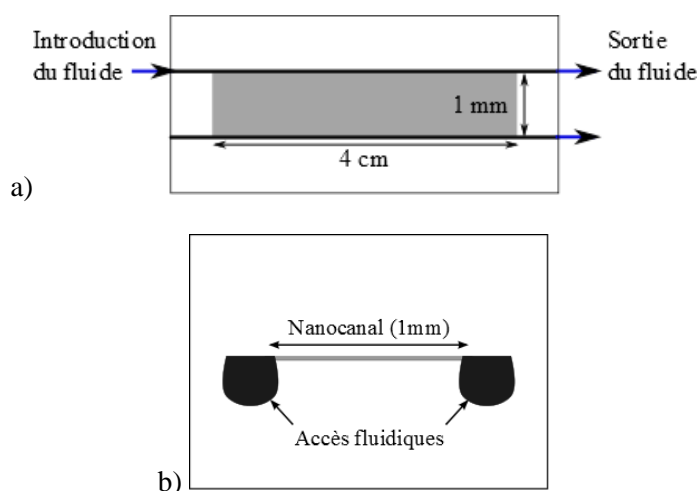


Figure III.8 : Ajout de canaux microfluidiques parallèlement à la plus longue dimension du nanocanal. a) Vue du dessus, b) vue en coupe. La vitesse d'écoulement n'est plus limitée que par la largeur du nanocanal.

En conclusion, des nanocanaux de 100 nm de profondeur peuvent être réalisés sur Borofloat® par gravure sèche et collage moléculaire. L'ajout de microcanaux permet de faciliter l'écoulement de solutions aqueuses, avec un remplissage en quelques secondes.

III.2 FABRICATION D'UN GUIDE A NANOCANAL

Les différentes briques de fabrication de structures fluidiques sur verre ont été décrites et leur faisabilité démontrée. La co-intégration de ces briques avec des structures optiques échangées présente cependant un certain nombre de contraintes, que l'on traite ici, dans le cadre de la réalisation de guides à nanocanal.

Le procédé de fabrication de guides à nanocanal est basé sur l'utilisation de deux gaufres de verre, comme illustré Figure III.9. Sur la première, que nous appelons le substrat (A), des guides rubans et des accès microfluidiques sont présents. La seconde, que nous appelons le superstrat (B), contient le nanocanal et le guide plan. Les deux gaufres sont finalement collées pour former le dispositif final.

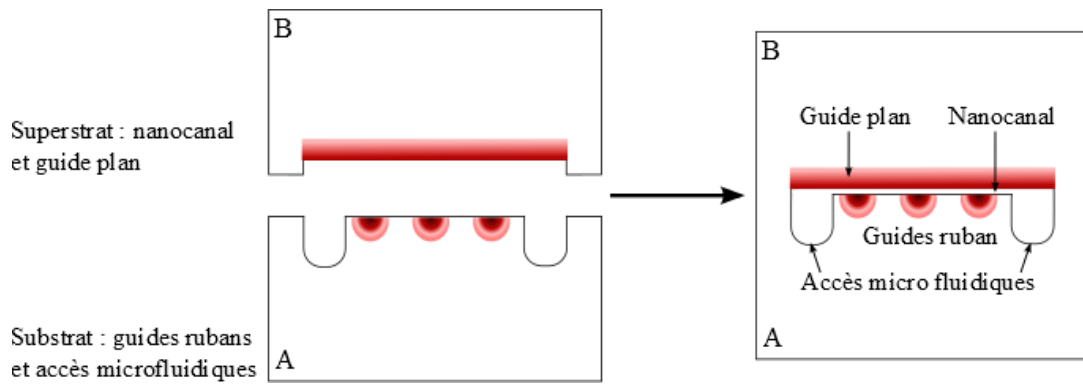


Figure III.9 : La fabrication de guides à nanocanal se base sur l'utilisation de de gaufres de verre. Le substrat (A) contient les guides ruban et les accès microfluidiques et le superstrat (B) contient le nanocanal et le guide plan. Les deux gaufres sont finalement collées pour former le dispositif final.

III.2.1 Guides droits et accès microfluidiques

Les guides droits sont fabriqués dans un premier substrat selon le procédé classique de l'échange d'ions présenté au premier chapitre. Un masque d'alumine de 40 nm d'épaisseur est classiquement utilisé et connu pour son imperméabilité dans l'échange argent sur verre Borofloat® [2]. Un masque d'aluminium aurait également pu être choisi, mais le bain de sels contenant une concentration molaire en ions Ag^+ de 80 %, ceux-ci ont tendance à se réduire en argent métallique par l'oxydation du masque d'aluminium.

Le masque de lithographie est constitué de segments de droites de 4,2 cm de long et de largeurs variables, groupés en plusieurs séries. Des séries de 8 guides, espacés de 125 μm , de largeurs allant de 0,5 μm à 10 μm sont séparées les unes des autres par des segments de 20 μm de largeur. Nous nous intéressons ici à la série de largeur 3 μm . Durant le procédé de lithographie, des écarts peuvent survenir, dus aux temps d'exposition, de développement ou de gravure, ou encore aux recuits thermiques de la résine. Des élargissements de 0,1 à 0,7 μm ont été observés, à l'aide d'un microscope optique. Lorsque l'élargissement est inférieur à 0,2 μm , les ouvertures de 3 μm sont effectivement utilisées, lorsqu'ils sont supérieurs ou égal à 0,3 μm , les ouvertures de 2,5 μm de large sont choisies.

Les substrats ainsi préparés sont thermalisés pendant 15 à 30 min afin d'éviter les chocs thermiques, puis plongés dans un bain de sels fondus de 80 % molaire de nitrate d'argent et 20 % molaire de nitrate de sodium, à 353°C. Après échange, ils sont plongés dans un bain de nitrate de fer pendant une heure avec le masque d'alumine, puis une nuit après retrait du masque, ceci afin de supprimer, par réaction d'oxydo-réduction, l'argent métallique présent à la surface du verre.

Des canaux microfluidiques sont finalement fabriqués à l'aide d'une scie diamant, comme décrit en III.1.3.2, de façon à encadrer la série de guides d'intérêt. Leur écartement va de 1 à 3 mm. Ils sont débouchant d'un côté seulement. L'idéal aurait été de les encapsuler totalement pour que leur

remplissage perturbe le moins possible la mesure, ce que la scie ne permet pas de faire. Des accès sont enfin percés au bord des microcanaux à l'aide d'un foret diamant de 0,5 mm de diamètre.

Le substrat, contenant les guides droits et les accès microfluidiques, est illustré Figure III.10

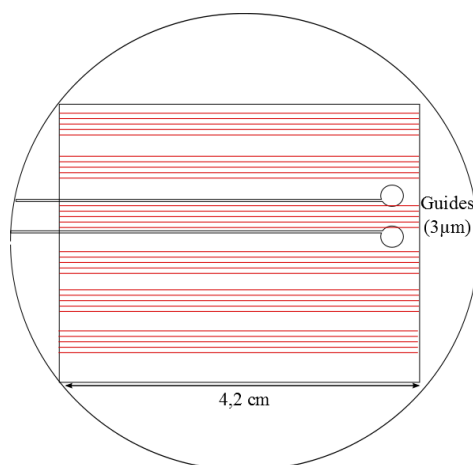


Figure III.10 : Guides rubans et accès microfluidiques.

III.2.2 Guide plan et nanocanal

La seconde gaufre (superstrat, B dans la Figure III.9) supporte le guide plan et le nanocanal. Deux méthodes de fabrication ont été mises en œuvre.

Les premiers prototypes sont réalisés avec un procédé simple, illustré en Figure III.11. Un guide plan est formé par échange d'ions à la surface d'un substrat de verre préalablement nettoyé en le plongeant, sans couche masquante, dans un bain de sels fondus (80 % molaire de nitrate d'argent et 20 % molaire de nitrate de sodium) (1). Un nanocanal de 1 à 3 mm de large est alors gravé sélectivement en posant à sa surface deux plaques de verre Menzel (lames de microscope) espacées de cette même largeur (2). Le substrat est finalement plongé dans un bain de nitrate de fer pendant une nuit. Un tel procédé permet d'éviter des étapes de dépôt de masque et de lithographie, simplifiant largement le processus total. Un risque est de créer des micro-rayures à la surface du verre lors du placement des lames de microscope, pouvant perturber le collage.

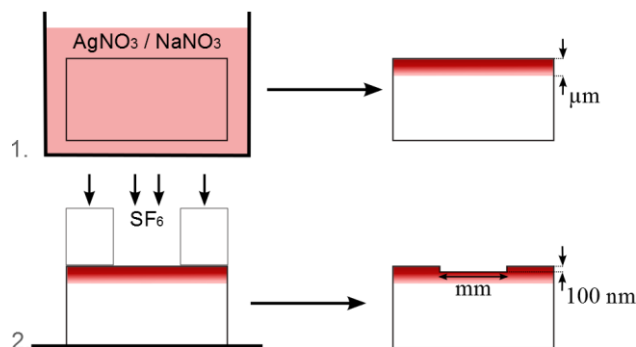


Figure III.11 : Premier processus de fabrication et co-intégration de guide plan et nanocanal. Aucune étape de dépôt de masque ou de lithographie n'est nécessaire. 1) échange d'ion sur toute la surface du substrat. 2) Gravure sèche par plasma, le substrat est masqué à l'aide de lames de microscope.

On remarquera ici que l'échange est effectué avant la gravure, ceci afin de ne pas risquer de former des défauts qui masqueraient la surface du verre durant l'échange. Des simulations ont donc été effectuées selon la même méthode que présentée en partie II.2.3.2, mais pour des substrats échangés avant gravure. La Figure III.12 présente le facteur d'interaction TM en fonction des temps d'échange des guides plan et ruban.

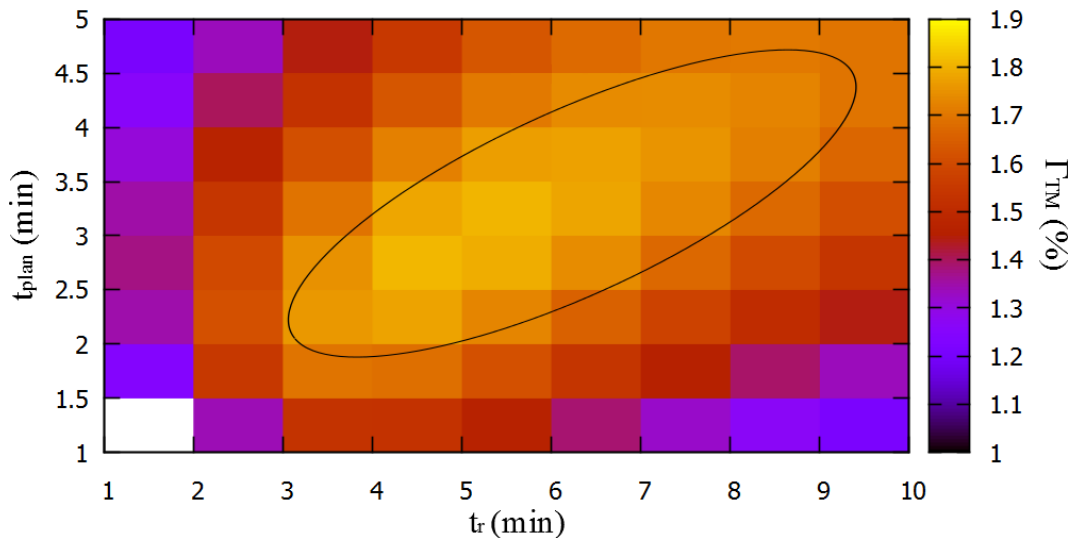


Figure III.12 : Facteur d'interaction en fonction des temps d'échange des cœurs ruban et plan.

Les tendances sont très similaires à celles obtenues lors d'un échange post gravure (voir Figure II.21), avec un facteur maximal très légèrement inférieur ($\Gamma = 1,8 \%$) et des temps d'échange du coeur plan à adapter très légèrement également. En outre, les vitesses de gravure sont les mêmes que pour des substrats non échangés (~ 30 nm/min). Un tel procédé est donc possible et ne perturbera pas les performances du guide à nanocanal.

Une seconde approche est de déposer une couche d'alumine à la fois imperméable à l'échange d'ions et résistante à la gravure. Les étapes du procédé sont illustrées en Figure III.13. Le substrat est d'abord nettoyé à l'aide de dégraissant (1) puis une couche d'alumine de 40 à 80 nm est déposée par pulvérisation cathodique (2) et ouverte selon une méthode de lift-off (3) : un rectangle de scotch électrostatique de 3 cm de long et de 1 à 3 mm de large est apposé sur la surface d'alumine, puis une couche de résine (1805) est déposée par centrifugation. Le rectangle est alors enlevé à l'aide d'une pince et la résine recuite (110°C pendant 5 min) afin de résister à la gravure de l'alumine. Cette approche simple permet de ne pas échanger le verre sur toute la surface, limitant l'étendue des précipités d'argent et donc des défauts de collage. Le nanocanal de 100 nm est fabriqué par gravure sèche par plasma (4). La couche de résine, résistant pendant les trois minutes nécessaires à la réalisation du nanocanal, est enlevée après gravure, pour assurer l'étanchéité de la couche d'alumine à l'échange d'ions. Celui-ci est alors réalisé (5) pour créer le guide plan. Avant et après l'élimination du masque d'alumine (6), le substrat est plongé dans un bain de nitrate de fer pendant 1h et 1 nuit respectivement.

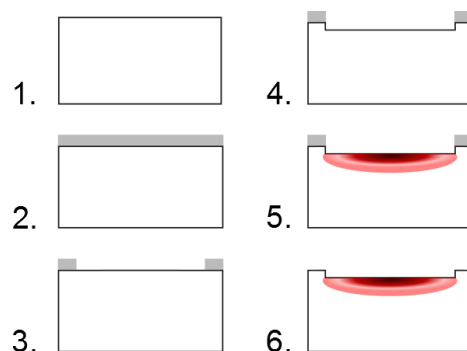


Figure III.13 : Fabrication d'un nanocanal par RIE et d'un guide plan par échange d'ions à l'aide du même masque d'alumine.

L'échange d'ions peut également avoir lieu avant la gravure en intervertissant les étapes (4) et (5). Dans ce cas, la résine est éliminée directement après l'étape de liftoff.

Une fois les structures optiques et fluidiques fabriquées, les deux gaufres doivent être collées.

III.2.3 Collage moléculaire du guide à nanocanal et polissage

Cette étape présente essentiellement deux difficultés.

Tout d'abord, les deux gaufres doivent être alignées de sorte que le nanocanal se trouve au niveau des guides d'intérêt et en contact avec les microcanaux, comme sur la Figure III.14.

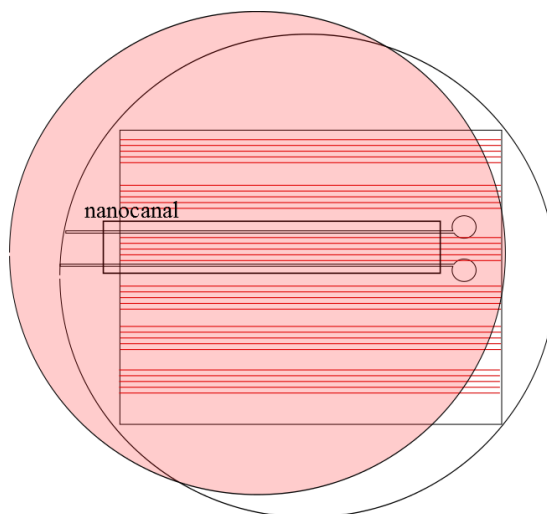
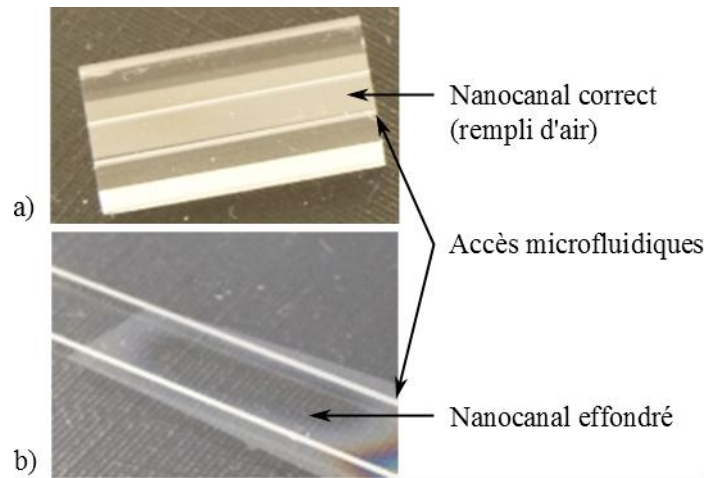


Figure III.14 : Alignement des gaufres pour le collage. Le nanocanal doit être en contact avec les guides d'intérêt et les microcanaux. Le guide plan est ici présent sur toute la surface et représenté en rose.

La simplicité des procédés de fabrication du guide plan et du nanocanal a pour contrepartie l'absence de croix d'alignement et les substrats doivent être alignés à l'œil nu. Le nanocanal doit donc avoir une largeur de quelques millimètres. Cependant, au-delà de 3 mm, l'intérieur du nanocanal se colle au substrat, comme le suggère les photos de la Figure III.15, prises pour des canaux de largeurs inférieures (a) et supérieures (b) à 3 mm. Les différences de couleurs en (a) entre l'espace du nanocanal et le substrat attestent de la présence effective d'air au milieu des deux verres, et l'absence de différence dans le cas (b) montre l'effondrement du canal pour des

largeurs trop importantes. Cette largeur et l'écartement entre les microcanaux doivent donc être contrôlés avec attention.



Une fois alignés, les substrats sont collés par collage moléculaire à l'aide du procédé classique présenté en III.2.3.1 puis découpés et polis. La caractérisation optique nécessite en effet des facettes propres et ne présentant pas de défauts de taille supérieure à 0,5 μm .

Une seconde difficulté réside dans la faible tenue du collage à ces étapes finales. Le procédé classique présenté au paragraphe III.1.2.4 est en effet insuffisant pour le collage de substrats échangés et contenant des canaux fluidiques. Afin de comprendre les phénomènes limitant la force de collage et en vue de l'améliorer, une étude systématique a été mise en œuvre.

III.2.3.1 Etude de la force de collage

La caractérisation du collage moléculaire de deux substrats se fait généralement à l'aide de la méthode du « crack opening » [142]. L'idée est d'introduire une lame de rasoir entre les deux surfaces, de pousser avec une force constante et connue, et de déterminer, à l'aide d'une caméra, la longueur de pénétration L_p de la lame. La force de collage est alors donnée par :

$$F_c = \frac{(3E_v \times h_b \times h_s)}{32 \times L_p} \quad 3.3$$

Avec E_v , le module d'Young du verre, h_b l'épaisseur du bord et h_s l'épaisseur du substrat.

Nous avons toutefois opté pour une approche plus qualitative : la principale contrainte mécanique appliquée à deux substrats collés dans le cadre de notre étude est subie lors de la découpe et du polissage du dispositif final. Si le collage résiste à ces étapes, sa force est alors considérée comme suffisante. Afin de ne pas risquer d'endommager la lame de la scie diamant, nous avons effectué l'étude en polissant avec un disque de diamant à très gros grains (160 μm), tournant

perpendiculairement à l'interface des deux substrats. Si le collage résiste à cette contrainte, il doit également résister à la scie, ce que nous avons pu vérifier par la suite.

Nous sommes partis du procédé classique présenté en III.1.2.4 et avons étudié l'effet d'échanges sur le collage. Les qualités de collage des différents échantillons sont présentées dans le Tableau III.5. Les guides sont échangés à 353°C et 80 % d'argent, durant 5 minutes pour les guides plans (# 2, 4 et 6 dans le tableau) et 10 minutes pour les guides rubans (# 3, 4 et 6 dans le tableau). Les nanocanaux sont profonds de (100 ± 10) nm, et larges de $(2 \pm 0,5)$ mm et les microcanaux sont profonds de (180 ± 10) µm et larges de (235 ± 10) µm (# 5 et 6).

#	Verre 1	Verre 2	Défauts	Tenue
1	Vierge	Vierge	Bords	Oui
2	Guide plan	Vierge	Surface et bords	Oui
3	Guides ruban	Vierge	Surface (peu) et bords	Oui
4	Guides ruban	Guide plan	Surface et bords	Oui
5	Nanocanal	µcanal	Bords	Oui
6	Guide à nanocanal		Surface et bords	Non

Tableau III.5 : Influence des paramètres de collage sur la tenue au polissage.

Il est intéressant de remarquer ici que chaque étape prise séparément (guides plan ou droit et nanocanal collés avec un verre vierge) aboutit à une force de collage suffisante, mais que le dispositif entier ne tient pas aux contraintes mécaniques du polissage. Les verres contenant des guides plans sur toute la surface et, dans une moindre mesure, ceux contenant des guides droits présentent tous des défauts en surface. Ils viennent des agrégats d'argent se formant à la surface du verre après l'échange et lors de la libération de molécules d'eau à l'interface des verres durant le collage. Nous expliquons donc la faible tenue du collage d'un dispositif à nanocanal par l'introduction de contraintes dues à l'eau remplissant le canal durant le polissage, couplée à une faible qualité des surfaces due aux agrégats d'argent dans le verre. Les contraintes générées par l'introduction d'eau dans le canal sont en effet importantes en raison de la grande surface (2 mm x3 cm) concernée. La seconde méthode de fabrication du nanocanal et du guide plan présentée en III.2.2 permet de n'échanger le verre qu'au niveau du nanocanal, et de garder un verre vierge pour la surface de collage.

Une deuxième remarque est la présence de défauts de collage sur les bords de tous les échantillons. Cela provient de la rugosité des bords des verres Borofloat®. La création d'un biseau par polissage des bords améliore la qualité du collage à cet endroit.

Une étude systématique de la force de collage d'un guide à nanocanal en fonction de l'activation, du temps de stockage à température ambiante, et des température et temps de recuit s'avérant chronophage, nous avons préféré mettre directement en place un procédé optimum selon la bibliographie :

- Polissage des bords.
- Nettoyage du substrat à l'aide de dégraissant, rinçage et séchage par centrifugation.
- Activation par plasma O₂ (5 minutes, 150 W, 100 mTorr, température ambiante).
- Mise en contact et collage.
- Stockage sous vide à température ambiante pendant 4 jours.
- Recuit thermique : rampe de 0 à 150°C, 1°C par minute, puis 150°C pendant 60 h.

Le stockage à température ambiante permet à l'eau produite lors du collage de diffuser et améliorent l'effet de fracture lente. L'absence de rampe résultait en l'apparition de nombreux îlots (défauts de collage tels que celui visible sur la Figure III.7) attestant d'un collage médiocre.

Les substrats ayant subi un tel procédé de collage résistent aux étapes de sciage et de polissage optique, que le guide plan soit présent sur toute la surface ou non. Le polissage des arrêtes reste une étape délicate : il ne doit pas être trop long (une exposition prolongée à l'eau risque en effet de détériorer le collage) et doit impérativement être effectué parallèlement à l'interface entre les deux verres.

Des guides à nanocanal ont donc été réalisés sur substrat de verre borosilicate, par des étapes successives d'échange d'ions, de gravure sèche par plasma et de collage moléculaire. Le procédé est relativement simple, ne nécessitant qu'une à deux étapes de photolithographie. Les paramètres de fabrication du dispositif final, caractérisé dans les parties suivantes, sont décrits ci-après.

III.2.4 Paramètres de fabrication du dispositif final

III.2.4.1 Guides droits et accès micro-fluidiques

Les guides droits sont fabriqués selon un procédé classique d'échange d'ions comme présenté au chapitre 1, avec les paramètres suivants.

Echange d'ions	
Composition du bain	80 % Ag – 20 % Na
T (°C)	353
t _{thermalisation} (min)	15
t _{échange} (min)	10 ± 10 s
FeNO ₃ (h)	12
Dimension (fenêtre de diffusion)	Longueur : 4,2 cm L _r = (3,1 ± 0,1) µm

Tableau III.6 : Paramètres de fabrication des guides droits.

Les canaux microfluidiques sont écartés de (2,0 ± 0,5) mm.

III.2.4.2 Guide plan et du nanocanal

Le guide plan et le nanocanal sont fabriqués selon le procédé de la Figure III.11, avec les paramètres suivants :

Echange d'ions		Gravure	
Composition du bain	80 % Ag – 20 % Na	Gaz	SF ₆ , CF ₃
T (°C)	353	T	ambiante
t _{thermalisation} (min)	15	Pression (mTorr)	50
t _{échange} (min)	5 ± 10 s	Puissance (W)	70
FeNO ₃ (h)	12	Temps (min)	3
Dimension	Substrat (ø 6 cm)	Dimensions	$l_f = (3,70 \pm 0,05) \mu\text{m}$ $L_f = (2,0 \pm 0,5) \text{ mm}$ $e_f = (100 \pm 10) \text{ nm}$

Tableau III.7 : Paramètres de fabrication du guide plan et du nanocanal. l_f est la largeur du nanocanal, L_f sa largeur et e_f sa profondeur.

III.2.4.3 Collage et dispositif final

Le collage est réalisé selon le procédé optimisé décrit en III.2.3, puis la puce est découpée et polie. Des coupes transverses (a, b) et une vue du dessus (c) du dispositif final, avec les dimensions correspondantes sont schématisées en Figure III.16. L'étape de polissage a résulté en un nanocanal débouchant d'un côté du dispositif. (Figure III.16.a). De l'autre côté, le guide est d'abord un guide hybride, constitué de l'empilement de cœurs plan et ruban (Figure III.16.b), puis devient un guide à nanocanal. Les accès microfluidiques coupent les guides périphériques et seuls 4 guides de la série peuvent être caractérisés.

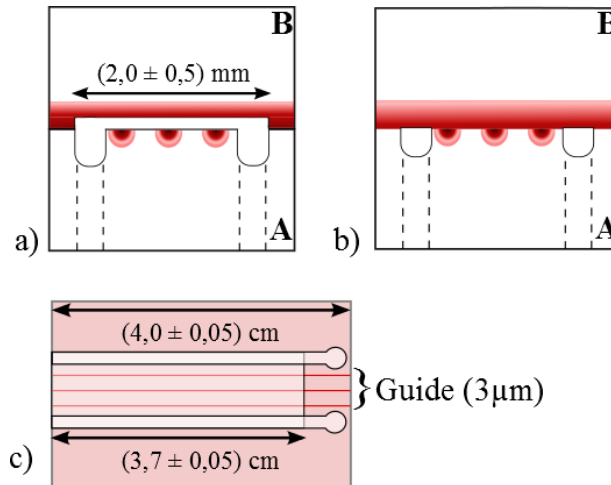


Figure III.16 : Dispositif final. a) Coupe transverse, guides à nanocanal, b) coupe transverse, guides hybrides, c) vue de dessus.

III.3 PROPRIETES OPTIQUES DU GUIDE A NANOCANAL

III.3.1 Modicité et forme du champ

Ces premières mesures portent sur la forme et les propriétés du champ se propageant dans un guide à nanocanal. Nous avons effectivement voulu vérifier qu'un mode hybride se propage bien dans la structure et que l'interaction avec le fluide (si elle existe) n'est pas purement évanescence.

III.3.1.1 Banc de mesure et procédure

Le banc utilisé pour ces mesures est un système de caractérisation de profils de mode (parfois appelé « banc de champ proche »), comme illustré en Figure III.17. La puissance lumineuse d'une source (1) est envoyée à l'entrée du dispositif (5), monté sur un micro-positionneur (4), par l'intermédiaire d'une fibre optique monomode à la longueur d'onde d'intérêt (2), elle-même tenue par un micro-positionneur (3). L'alignement de la fibre et l'injection dans un guide est vérifiée à l'aide d'une caméra infrarouge (6, VHZ50L, Keyence) placée au-dessus de la puce. Le but est ici de coupler la puissance sur un mode guidé, qui se propage ensuite jusqu'à la sortie du guide d'ondes. Un objectif (7, APO NIR x20) permet de collecter le faisceau de lumière en sortie du guide, et de le focaliser sur une caméra (8) sensible aux longueurs d'ondes d'intérêt. La distribution de l'intensité du champ dans la structure peut alors être enregistrée et mesurée.

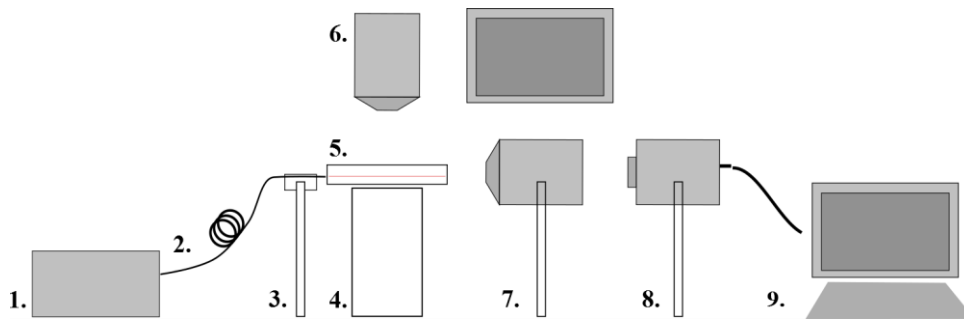


Figure III.17 : Banc de caractérisation. 1. Source, 2. fibre optique SM 780 nm, 3. support de fibre, 4. support de substrat, 5. puce, 6. Caméra VHZ50L et écran, 7. objectif APO NIR x20, 8. caméra silicium LBPU2, 9. Ordinateur.

On accède alors à deux types d'informations :

- La modicité des guides caractérisés peut tout d'abord être déterminée en modifiant légèrement l'injection dans le guide. Si le guide est multimode, cette modification entraînera un changement de la répartition d'énergie entre les différents modes et ceux-ci pourront être observés. Dans le cas d'un guide monomode au contraire, la modification résultera simplement en une diminution de l'intensité en sortie du guide, la forme du champ n'étant pas modifiée.
- La seconde information est la taille et la forme du champ se propageant dans la structure. Dans le cadre de cette étude, c'est cette information qui déterminera si le mode est effectivement hybride.

Comme il a été dit au chapitre précédent, des mesures d'absorption du néodyme à 794 nm seront effectuées. Une diode laser superluminescente (SLED) EX58010-2411 786 nm de la marque Thorlabs est donc utilisée comme source pour toutes les mesures. Elle assure, dans les conditions d'utilisation ($I = 70$ mA, $R = 9,993$ k Ω), un pic d'émission à 794 nm avec une largeur à mi-hauteur de 25 nm. Une caméra silicium LBPU2, sensible de 190 nm à 1100 nm est utilisée pour l'enregistrement. L'injection est effectuée à l'aide d'une fibre SM 780 nm de chez Thorlabs, monomode à 794 nm.

Avant la mesure, le nanocanal est rempli d'une solution d'acide nitrique pH 2.

III.3.1.2 Résultats

Les 4 guides de la série d'intérêt ($L_r = (3,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$) ont été caractérisés. Le nanocanal ayant été endommagé et agrandi en surface par le polissage, l'injection se fait du côté du nanocanal et la récupération du côté du guide hybride. Les guides sont tous monomodes à 794 nm et présentent une distribution d'intensité identique à celle de la Figure III.18.

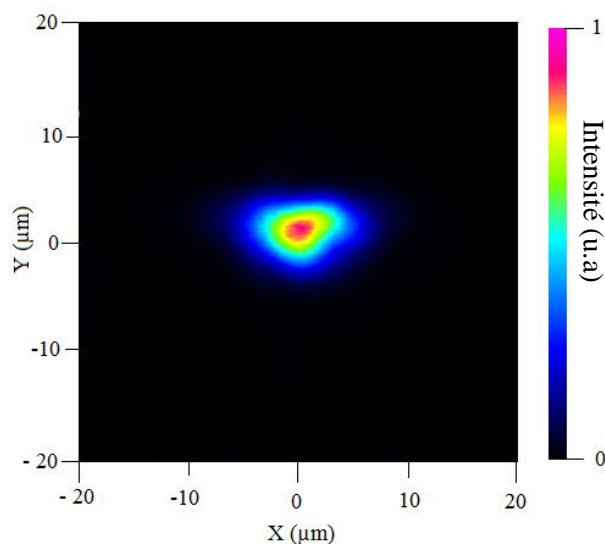


Figure III.18 : Profil du modal dans un guide à nanocanal, pour une longueur d'onde de 794 nm.

Les dimensions sont déterminées en mesurant la correspondance en pixels de l'écartement de $10 \mu\text{m}$ entre deux bras d'une jonction Y présente sur le masque. La forme du mode est asymétrique et caractéristique d'un mode hybride se propageant à la fois dans les cœurs ruban (bas du mode) et plan (haut du mode). Des largeurs à mi-hauteur de $(4,0 \pm 0,5) \mu\text{m}$ au niveau du cœur plan et de $(7,0 \pm 0,5) \mu\text{m}$ au niveau du cœur ruban selon X, et $(5,0 \pm 0,5) \mu\text{m}$ selon Y sont mesurées, proches des résultats numériques du chapitre deux pour un mode hybride.

Ces mesures semblent donc confirmer la propagation d'un mode guidé hybride dans la structure.

III.3.2 Pertes d'insertion

On distingue deux types de pertes : les pertes de fonction dues au principe même du dispositif (pertes par courbure dans le cas d'un guide enroulé par exemple), et les pertes d'insertion dues aux procédés de fabrication et de mesure. Dans le cadre de l'hypothèse de faible absorption que nous avons énoncée au chapitre 2, le guide à nanocanal que nous caractérisons ici ne présente pas de pertes de fonction. Nous nous intéressons donc uniquement aux pertes d'insertion. Celles-ci sont de trois types :

- Les pertes de couplages dues aux différentes tailles de mode dans les différentes structures guidantes. Dans l'hypothèse de faible guidage, et en considérant exclusivement des structures monomodes, elles s'expriment comme :

$$p_c = -10 \log(C_{g_1, g_2}) \quad 3.4$$

Où C_{g_1, g_2} est l'efficacité de couplage modal entre deux guides (g_1 et g_2) et s'écrit :

$$C_{g_1, g_2} = \frac{|\iint (\varphi_1 \varphi_2^*) ds|^2}{\iint |\varphi_1|^2 ds \times \iint |\varphi_2|^2 ds} \quad 3.5$$

Avec φ_1 et φ_2 les champs scalaires dans les guides 1 et 2 respectivement.

Pour le dispositif caractérisé ici, trois sortes de pertes par couplage sont à considérer : celles dues au couplage entre la fibre d'entrée monomode (f) et le guide à nanocanal (Figure III.16.a, gnc) ; celles, à l'autre bout du dispositif, entre la fibre de sortie monomode et le guide hybride (Figure III.16.b, gh); et celles entre le guide hybride et le guide à nanocanal. On aura

$$p_{c_{gnc}} = -10 \log(C_{f, gnc} \times C_{f, gh} \times C_{gnc, gh}) \quad 3.6$$

- Les pertes de Fresnel dues à la présence d'air entre les fibres et l'échantillon. Elles s'expriment à l'aide du coefficient de réflexion à l'interface entre deux milieux d'indice n_1 et n_2 :

$$p_f = -10 \log(R) = -10 \log \left[\left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \right] \quad 3.7$$

Dans le cadre de cette étude, les pertes de Fresnel entre la fibre d'indice n_f et l'air, et l'échantillon d'indice n_v et l'air, sont à considérer en entrée et en sortie de l'échantillon :

$$p_{f_{gnc}} = 2 \times \left[-10 \log \left[\left(\frac{n_f - 1}{n_f + 1} \right)^2 \right] - 10 \log \left[\left(\frac{n_v - 1}{n_v + 1} \right)^2 \right] \right] \quad 3.8$$

- Les pertes par propagation dans le guide d'ondes, dues à la présence de défauts. Elles proviennent majoritairement de défauts engendrés lors de la fabrication du dispositif : défauts de lithographie ou de gravure, précipités d'argent à la surface du verre, défauts de collage. En émettant l'hypothèse d'une répartition homogène de ces pertes, elles impliquent, à travers la loi de Beer-Lambert, une diminution exponentielle de la puissance guidée. Elles s'écrivent donc, pour une longueur d'échantillon L :

$$p_p = 10 \log \frac{P(L)}{P_0} = \frac{10}{\ln(10)} \alpha_{pl} L \quad 3.9$$

Où P_0 est la puissance injectée, $P(L)$ la puissance guidée en sortie d'échantillon et α_{pl} le coefficient de pertes linéiques.

Il est important de noter ici que le coefficient d'absorption de l'analyte n'entre pas en compte dans la mesure de pertes par propagation.

Différentes méthodes de caractérisation existent pour discriminer ces différentes sources de pertes. La méthode du « cut-back » ou de découpes successives consiste à effectuer une série de mesures en raccourcissant à chaque fois l'échantillon. Elle est cependant destructive. La méthode des quatre mesures, décrite dans la thèse de Florent Gardillou [152] est non destructive mais se base sur l'hypothèse de pertes par couplages égales en entrée et en sortie de l'échantillon, requérant un polissage parfait des facettes. Or, comme nous l'avons souligné en partie III.2.3, le polissage d'un guide à nanocanal est une étape critique qui doit être rapide pour ne pas risquer de décoller les deux substrats. De plus, le nanocanal fabriqué était débouchant sur un bord. Le polissage entraînait donc l'agrandissement du canal et l'introduction de défauts supplémentaires. Ainsi, nous avons privilégié la rapidité du polissage à sa qualité, et des défauts restent présents inégalement sur les deux facettes. Nous avons donc évalué les pertes globales de la structure à (30 ± 5) dB et calculé les contributions des phénomènes explicités ci-dessus.

En prenant $n_f = 1,5$ et $n_v = 1,47$, les pertes de Fresnel sont de 0,7 dB.

Nous avons ensuite simulé les pertes par couplage à l'aide du solveur de mode utilisé au chapitre 2 et d'un programme calculant les coefficients de couplage modal. Le couplage entre une fibre SM 780 présentant une largeur de mode de $5 \mu\text{m}$ et un guide hybride introduit des pertes de 2,7 dB ; elles sont de 1,4 dB entre la fibre et le guide à nanocanal, et de 0,6 dB entre le guide hybride et le guide à nanocanal. Les pertes par couplage totales s'élèvent donc à 4,7 dB.

Les pertes par propagation sont donc élevées, de l'ordre de (7 ± 3) dB/cm. Pour expliquer leur provenance, des photographies de la propagation dans un guide à nanocanal ont été prises et sont représentées en Figure III.19.

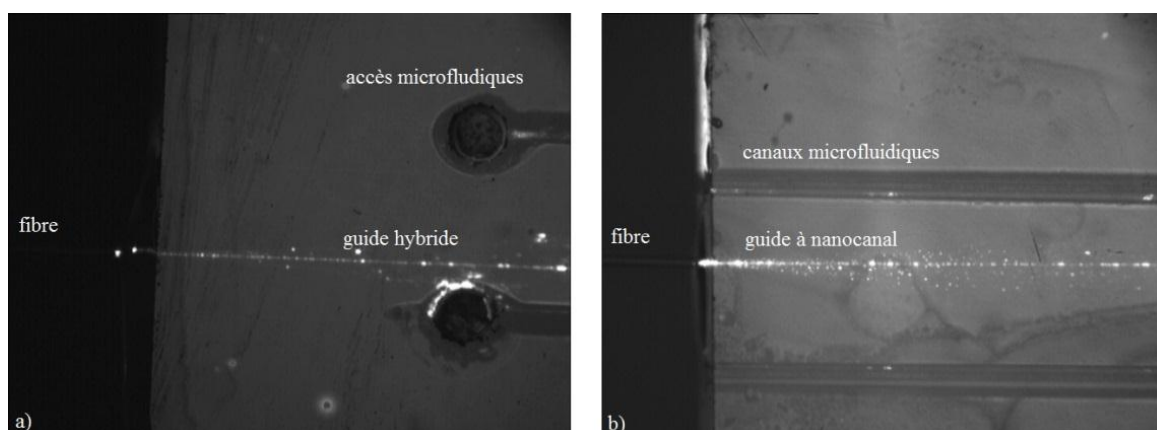


Figure III.19 : Propagation et pertes dans un guide à nanocanal. a) Côté fermé, le guide d'entrée est un guide hybride, le nanocanal et le guide plan apparaissent en sortie des accès, b) côté ouvert, le guide d'entrée est un guide à nanocanal.

Sur l'image a), le nanocanal est fermé et commence à droite des accès microfluidiques. La lumière est donc injectée dans un guide hybride. Du liquide d'indice est utilisé pour limiter les pertes dues au polissage. Les pertes par propagation sont visibles et sont principalement dues aux agrégats d'argent se formant après l'échange et durant le collage. Sur l'image b), le nanocanal est débouchant et la lumière y est directement injectée. Les pertes sont apparemment plus nombreuses, et dues aux défauts formés lors de la gravure. De plus, on observe bien ici les fortes pertes par couplage : le nanocanal s'est légèrement ouvert lors du polissage, concentrant les défauts à l'interface.

Les pertes par insertion dans le guide à nanocanal caractérisé sont donc relativement importantes. Néanmoins, la dynamique du banc de mesures spectrales est de 70 dB. Ainsi, ces pertes ne limiteront pas les mesures de spectres d'absorption.

III.4 LE GUIDE A NANOCANAL POUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION

III.4.1 Objectifs

Les propriétés optiques du guide à nanocanal ont été évaluées plus haut, assurant notamment la propagation d'un mode hybride. La caractérisation du guide à nanocanal dans le cadre de mesures spectrophotométriques est maintenant étudiée. Rappelons ici qu'une mesure d'absorption à l'aide d'un tel guide se base sur la loi de Beer-Lambert guidée :

$$P_s = P_0 e^{-\Gamma \varepsilon c L} \quad 3.10$$

Où P_0 et P_s sont respectivement la puissance à l'entrée et à la sortie du guide à nanocanal contenant la solution à analyser, Γ le facteur d'interaction onde guidée/fluide, ε le coefficient d'extinction molaire de l'analyte et c sa concentration.

L'étude suivante a donc pour objectifs :

- La démonstration de la faisabilité de mesures de spectres du néodyme,
- La détermination du facteur d'interaction dans un guide à nanocanal,
- Le tracé de courbes de calibrations pour la détermination d'une concentration inconnue,
- La détermination des performances du guide à nanocanal pour l'absorptiométrie,

Les outils de caractérisation et les solutions utilisées sont tout d'abord présentés.

III.4.2 Outils et produits chimiques

III.4.2.1 Banc de mesure

Un banc d'analyse spectrale, présenté en Figure III.20, est utilisé. La puissance lumineuse d'une source (1) est transmise à l'entrée du dispositif à tester (5) monté sur un support (4) doté de micro-positionneurs, à travers une fibre (2) (multi- ou monomode selon les cas), elle-même

montée sur micro-positionneurs (3). L'injection et l'alignement sont faits à l'aide d'une caméra infrarouge (6) placée au-dessus du dispositif. En sortie de celui-ci, une seconde fibre transmet la puissance à un analyseur de spectre optique (OSA, 7).

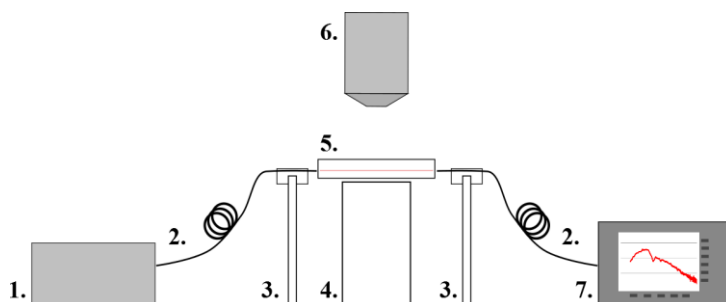


Figure III.20 : Banc d'analyse spectrale. 1. Source, 2. fibre optique, 3. support de fibre et micro-positionneur, 4. support de puce et micro-positionneurs, 5. puce à caractériser, 6. caméra VHZ50L, 7. analyseur de spectre optique (OSA).

En optique guidée, l'analyse spectrale est souvent utilisée pour déterminer les longueurs d'ondes de coupure des différents modes guidés. La lumière d'une source blanche est donc généralement injectée à l'aide de fibres multimodes, permettant d'exciter l'ensemble des modes guidés à chaque longueur d'onde. La lumière est transmise à l'OSA par une fibre également multimode. Le balayage et la sélection en longueur d'onde se font à l'aide d'un monochromateur situé dans l'OSA. La source blanche halogène du laboratoire n'est pas assez puissante pour la caractérisation du dispositif. Une source à supercontinuum (LEUKOS SM20-OEM) aurait également pu être utilisée mais est peu puissante en dessous de 800 nm. Dans le cadre de cette thèse, une étude de spectrométrie d'absorption du néodyme doit être effectuée. Une source large bande autour du pic d'absorption ($\lambda_{\text{pic}} = 794 \text{ nm}$) est donc suffisante. On utilise donc une diode laser superluminescente (SLED) EX58010-2411 786 nm de la marque Thorlabs. Des fibres monomodes à 794 nm (SM 780) sont employées pour l'injection et la récupération. Elles permettent de limiter le bruit de mesure. Deux séries de mesures ont été effectuées avec deux analyseurs de spectres différents : un HP 70950-A sensible de 600 nm à 1700 nm, et un Ocean Optics USB 2000+ sensible de 400 nm à 1000 nm.

III.4.2.2 Produits chimiques

Des solutions de nitrate de néodyme dans de l'acide nitrique pH 2 ont été utilisées pour les mesures en laboratoire d'optique intégrée. Ces solutions ont été préparées au laboratoire Atalante du CEA Marcoule par dissolution de sels de nitrate de néodyme (III) hexahydratés (Alfa Aesar®), puis dilution dans des solutions aqueuses d'acide nitrique (Prolabo®). La liste des concentrations des solutions préparées est exposée dans le Tableau III.8. Elles ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre commercial (Shimadzu UV-1800). Les incertitudes proviennent des contributions des appareils de préparation (balance, pipette). La concentration en acide nitrique est de $(10^{-2} \pm 10^{-4}) \text{ mol.L}^{-1}$. Les valeurs des indices de réfraction des solutions ont été déterminées

à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe et d'une source de lumière blanche et sont également présentées dans le tableau, aux côtés des facteurs de confinement théoriques en résultant.

[Nd] prévue (mol.L ⁻¹)	[Nd] réelle (mol.L ⁻¹)	n	Γ (%)
0 (blanc)	0 (blanc)	$1,333 \pm 0,001$	$1,68 \pm 0,02$
0,1	$0,1 \pm 0,01$	$1,337 \pm 0,001$	$1,76 \pm 0,02$
0,2	$0,2 \pm 0,01$	$1,342 \pm 0,001$	$1,84 \pm 0,02$
0,3	$0,30 \pm 0,01$	$1,345 \pm 0,001$	$1,89 \pm 0,02$
0,5	$0,50 \pm 0,02$	$1,356 \pm 0,001$	$2,08 \pm 0,02$
0,8	$0,80 \pm 0,01$	$1,369 \pm 0,001$	$2,3 \pm 0,02$
1	$1,01 \pm 0,03$	$1,38 \pm 0,001$	$2,49 \pm 0,02$
1,2	$1,20 \pm 0,03$	$1,383 \pm 0,001$	$2,54 \pm 0,02$
1,5	$1,50 \pm 0,02$	$1,396 \pm 0,001$	$2,76 \pm 0,02$
2	$2,01 \pm 0,04$	$1,413 \pm 0,001$	$3,05 \pm 0,02$

Tableau III.8 : Concentrations prévues et réelles des solutions de néodyme ; indices de réfraction mesurés et facteurs d'interaction déduits par simulations.

III.4.3 Faisabilité d'une mesure spectrophotométrique et courbe d'étalonnage

On présente en premier lieu les procédures utilisées et les résultats obtenus avec l'analyseur de spectre HP. Celui-ci contient un détecteur InGas peu sensible autour de 800 nm. La SLED est donc mise dans les conditions de puissance maximale : une intensité de 140 mA et une résistance de contrôle en température de 9,993 k Ω . Dans ces conditions, la longueur d'onde du pic d'émission est de 784,3 nm et sa largeur à mi-hauteur de 22,25 nm.

III.4.3.1 Obtention d'un spectre de transmission

Une procédure précise est suivie pour l'obtention des spectres d'absorption. Elle est illustrée en Figure III.21 pour une concentration de 1,2 mol.L⁻¹, et une résolution en longueur d'onde de 1 nm. Pour chaque mesure, le fluide est introduit à l'aide d'une pipette dans les microcanaux. Les mesures sont prises par ordre de concentration croissant, afin de limiter les risques d'erreur en cas de rinçage imparfait des canaux. Entre chaque mesure, les canaux sont vidés, rincés à l'aide de la solution de blanc puis séchés. Pour s'assurer de son efficacité, une mesure de blanc est effectuée après chaque rinçage. La procédure de rinçage entraîne un désalignement des fibres d'injection et de récupération, qui doivent être réalignées avant chaque mesure. Pour chaque concentration, une mesure est prise avec chacun des 4 guides disponibles (a). Les différences de puissance observées résultent des pertes différentes pour chaque guide. Seule une mesure relative nous intéresse ici et les courbes obtenues sont normalisées (b) à 1. Une courbe moyenne est ensuite tracée (c) et comparée au spectre moyen de l'acide nitrique. La valeur du pic d'absorption est déterminée comme :

$$A_{\max, \text{dB}} = -10 \times \log \left(\frac{P_{\text{Nd}, 794 \text{ nm}}}{P_{\text{HNO}_3, 794 \text{ nm}}} \right) \quad 3.11$$

On trace également le spectre de transmission de la solution (d).

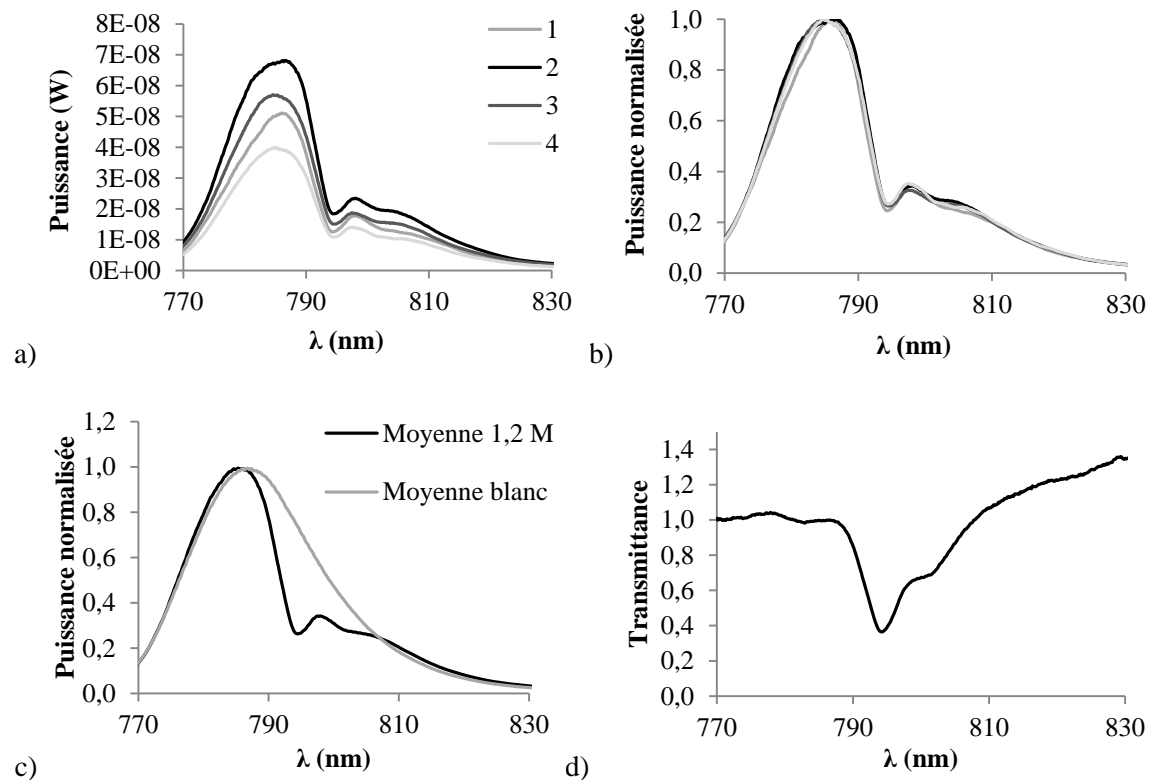


Figure III.21 : Obtention d'un spectre d'absorption. a) mesures de puissance sur les 5 guides disponibles, b) normalisation à 1, c) courbe moyenne et courbe de blanc, d) spectre de transmission.

Trois observations principales méritent d'être détaillées ici :

- Un pic d'absorption est bien présent à 794 nm, validant le premier objectif de cette étude, à savoir la faisabilité de mesures spectrophotométriques à l'aide de guides à nanocanal. La mesure des maxima d'absorption permet le tracé de courbes d'étalonnage.
- Les courbes du graphe b) sont légèrement décalées les unes par rapport aux autres. En effet, lors de l'injection dans un guide, les réflexions de Fresnel impliquent un retour arrière d'une fraction de la lumière dans la SLED. Celle-ci étant basée sur un phénomène d'émission spontanée, elle est très sensible au bruit et sa forme est modifiée de manière aléatoire par cette lumière parasite. Ce phénomène diminue la fidélité des mesures et sera traduit par des barres d'incertitudes sur les points des courbes d'étalonnage.
- La transmittance est supérieure à 1 après 807 nm. Il ne s'agit bien sûr pas d'un gain, mais d'une erreur systématique due à la normalisation des mesures. Les maxima des courbes du néodyme et des courbes de blanc sont tous normalisés à 1, considérant une absorption nulle à 785 nm. Or il y a en réalité une légère absorption à cette longueur d'onde, égale à environ 8 % de l'absorption maximale, comme on l'observe sur le spectre d'extinction molaire du néodyme, rappelé en Figure III.22.

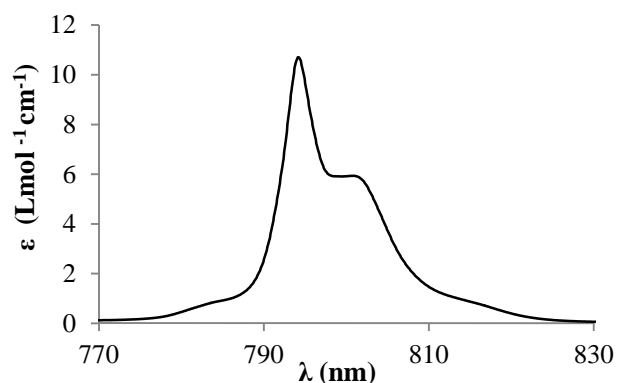


Figure III.22 : Spectre d'absorption du néodyme.

- La normalisation aurait pu être effectuée dans une zone où le néodyme absorbe peu (770 nm par exemple). Cependant, cette zone correspond également à une faible puissance émise par la SLED. Nous avons donc choisi de garder la normalisation à 1 dans un premier temps, puis, une fois le coefficient d'interaction connu, de prendre en compte l'absorption à 785 nm pour chaque concentration afin d'opérer une re-normalisation des courbes.

III.4.3.2 Détermination du facteur d'interaction et tracé d'une courbe d'étalonnage

Les hauteurs des pics d'absorption des solutions de néodyme de concentrations listées dans le Tableau III.8 ont été mesurées à l'aide de la procédure précédemment décrite. Les résultats de mesure sont représentés en Figure III.23 par des points. Les incertitudes représentées sont égales à la dispersion sur les quatre guides. Connaissant la distribution spectrale du coefficient d'extinction molaire du néodyme (Figure III.22) et en utilisant la loi de Beer-Lambert guidée, les valeurs des facteurs d'interaction pour chaque concentration peuvent être déduites de la courbe ainsi tracée. Ils sont présentés dans le Tableau III.9.

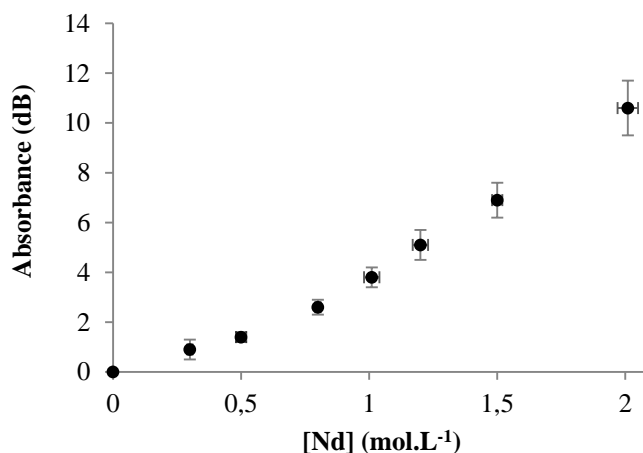


Figure III.23 : Courbe d'absorption en fonction de la concentration en néodyme. Les mesures ont été normalisées. Connaissant l'absorbance, la concentration et la distribution du coefficient d'extinction molaire du néodyme, la loi de Beer-Lambert permet de déterminer une première valeur du coefficient d'interaction Γ .

[Nd] (mol.L ⁻¹)	$\Gamma_{\text{expé},1}$ (%)
$0,30 \pm 0,01$	$1,7 \pm 0,4$
$0,50 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,3$
$0,80 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,2$
$1,01 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,2$
$1,20 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,2$
$1,50 \pm 0,02$	$2,6 \pm 0,3$
$2,01 \pm 0,04$	$3,0 \pm 0,6$

Tableau III.9 : Facteur d'interaction expérimental, déduit de la courbe d'absorption.

En utilisant ces premières valeurs expérimentales du facteur d'interaction, $\Gamma_{\text{expé},1}$, l'absorption à 785 nm peut alors être déterminée à l'aide de la loi de Beer-Lambert guidée et la normalisation des spectres affinée, comme illustré en Figure III.24 pour une concentration de 1,2 mol.L⁻¹.

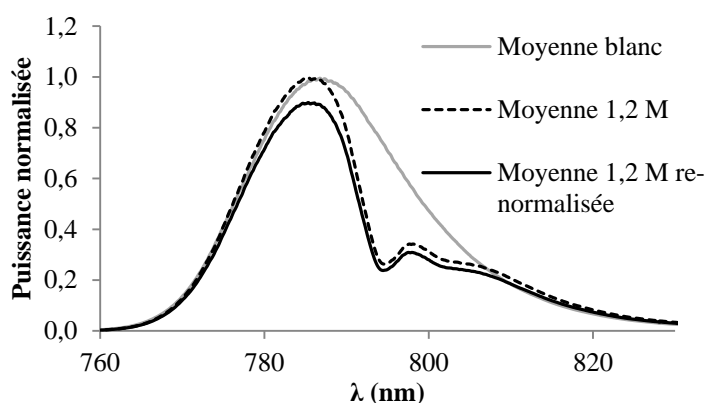


Figure III.24 : Connaissant le facteur d'interaction pour une concentration donnée (ici 1,2 mol.L⁻¹), l'absorption à 785 nm peut être déduite et prise en compte pour re-normaliser la courbe de puissance.

Une itération suffit à obtenir un résultat convergent et une courbe d'étalonnage du capteur peut être tracée, comme sur la Figure III.25. Les croix représentent le comportement théorique du guide à nanocanal, obtenu en injectant, dans la loi de Beer-Lambert guidée, les valeurs des coefficients d'interaction du Tableau III.8, obtenus par simulation numérique.

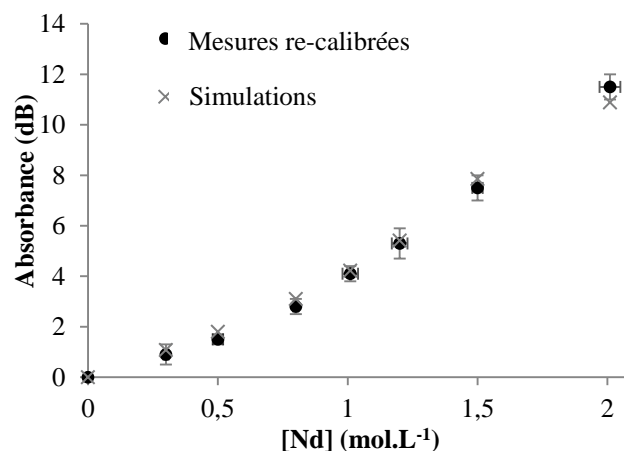


Figure III.25 : Courbe d'étalonnage expérimentale après re-normalisation (points) et courbe théorique (croix).

Les résultats de mesures sont très proches du comportement prévu par les simulations, prouvant l'amélioration apportée par une structure de guide à nanocanal par rapport à une interaction évanescente seule (faibles I). Ce comportement valide en outre les objectifs 2 et 3 de cette étude, à savoir la détermination des facteurs d'interaction dans un guide à nanocanal pour chaque concentration en analyte, et la faisabilité d'utilisation du guide à nanocanal comme capteur spectrophotométrique.

La qualification d'un tel capteur se base sur un certain nombre de critères que nous énonçons après avoir rappelé quelques bases de statistique appliquée aux mesures.

III.4.4 Caractérisation du guide à nanocanal comme capteur chimique

III.4.4.1 Définitions et rappels de statistique appliquée à l'analyse chimique

Sauf indication contraire, nous nous basons sur l'ouvrage « Statistique appliquée à l'exploitation des mesures » de la CETAMA [153].

Un résultat de mesure n'est pas absolu mais peut prendre différentes valeurs de manière aléatoire, dépendant de causes d'erreurs multiples : les conditions ou l'environnement des mesures, les appareils, l'opérateur, ... Le traitement statistique des résultats de mesure permet d'estimer, à partir d'un échantillon (série limitée de résultats) la valeur vraie d'un paramètre recherché d'une population (ensemble des résultats possibles). Un risque d'erreur existe, qui diminue avec le nombre n de mesures. Pour des n faibles (< 30), un intervalle de confiance sera alors défini. Un échantillon (x_1, \dots, x_n) est caractérisé par sa moyenne arithmétique $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ qui tend vers la valeur moyenne m de la population lorsque n tend vers l'infini. Sa dispersion autour de cette valeur moyenne est caractérisée par l'estimateur non biaisé s^2 de la variance σ^2 comme :

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad 3.12$$

Dans le cas de mesures indépendantes et identiquement distribuées, les valeurs mesurées suivent une loi normale à condition que les causes d'erreur soient nombreuses, et que les erreurs induites soient du même ordre de grandeur, indépendantes et additives (théorème de Laplace-Liapounoff). La moyenne arithmétique suit alors une loi de distribution normale de variance estimée par $s_x^2 = \frac{s^2}{n}$.

Dans ces conditions, la loi de Student permet de définir un intervalle de confiance sur la valeur moyenne. La variable $t = \frac{\bar{x}-m}{s_x}$ suit une loi de Student à $n-1$ degrés de liberté. En définissant un niveau de confiance $1-\alpha$, les limites $L_{1-\alpha}$ de l'intervalle de confiance de la moyenne valent :

$$L_{1-\alpha} = \bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{n}} t_{1-\frac{\alpha}{2}} \quad 3.13$$

Où $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$ est déterminé à l'aide d'une table présentée en annexe 1.

Dans cette étude, les valeurs d'intérêt (transmittance, absorbance et coefficient d'absorption) ne sont pas directement mesurées mais déduites des mesures de puissance. Lorsque la valeur recherchée c est sous la forme d'un rapport de deux variables aléatoires x et y , on a

$$\begin{cases} \bar{c} = \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \\ s_c^2 = \frac{s_x^2}{\bar{y}^2} + s_y^2 \frac{\bar{x}^2}{\bar{y}^4} \end{cases} \quad 3.14$$

Où \bar{c} est l'estimateur de la moyenne de la valeur cherchée, et s_c l'estimateur de son écart-type. Dans le cadre de cette étude, on cherche une transmittance T à partir de puissances mesurées P_1 et P_2 . Les estimateurs de sa moyenne (\bar{T}) et sa variance (s_T^2) seront donc exprimés comme :

$$\begin{cases} \bar{T} = \frac{\bar{P}_1}{\bar{P}_2} \\ s_T^2 = \frac{s_1^2}{\bar{P}_2^2} + s_2^2 \frac{\bar{P}_1^2}{\bar{P}_2^4} \end{cases} \quad 3.15$$

Où s_1^2 , s_2^2 , P_1 et P_2 sont les estimateurs des variances et moyennes des puissances mesurées.

Plus généralement, lorsque la valeur recherchée est une fonction f de variable aléatoire x , et en l'absence d'erreur systématique, on a :

$$\begin{cases} \bar{c} = f(\bar{x}) + \frac{1}{2} s_x^2 f''(\bar{x}) \\ s_c = \frac{s_x}{\sqrt{n}} |f'(\bar{x})| \end{cases} \quad 3.16$$

Les limites $L_{1-\alpha}$ de l'intervalle de confiance de la moyenne cherchée sont alors :

$$L_{1-\alpha} = f(\bar{c}) \pm s_c t_{1-\frac{\alpha}{2}} \quad 3.17$$

Le système d'équations (3.16) nous permettra d'estimer les moyennes et écart-types de l'absorbance puis du coefficient d'absorption recherchés en fonction de la transmittance. Par exemple, pour l'absorbance, le système s'écrit :

$$\begin{cases} \overline{A_{dB}} = -10 \times \log(\bar{T}) + \frac{10}{2 \ln^2(10)} \times \frac{s_T^2}{\bar{T}^2} \\ s_{A_{dB}} = \frac{s_T}{\sqrt{n}} \times \frac{10}{\ln(10)} \times \frac{1}{\bar{T}} \end{cases} \quad 3.18$$

Basés sur ces traitements statistiques, de nombreux critères peuvent être définis pour qualifier une méthode d'analyse. Le but de cette partie n'est pas de fournir une qualification complète de la méthode utilisée, mais de pousser un peu plus avant la faisabilité démontrée au paragraphe précédent. Nous ne nous intéresserons donc qu'à trois critères : la fidélité des mesures, leur sensibilité et leurs limites de détection à la longueur d'onde d'intérêt.

III.4.4.1.a) Fidélité

La fidélité d'une mesure est définie par le vocabulaire international de la métrologie [154] comme « l'étroitesse de l'accord entre les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées ». Dans le cadre de cette étude, elle sera déterminée numériquement par l'estimateur de l'écart type des mesures de puissance et étendue aux valeurs d'absorbance recherchées. Les « conditions spécifiées » peuvent être de trois types :

- Les conditions de répétabilité impliquent de tester la méthode de mesure par des mesurages répétés avec le même opérateur, selon un mode opératoire précis, sur le même lieu et avec les mêmes appareils de mesure, sur une courte durée. L'écart type des résultats est alors qualifié d'écart type de répétabilité.
- Dans les conditions de reproductibilité, la méthode est testée par des mesurages répétés selon un mode opératoire précis, mis en place par différents opérateurs dans différents lieux, avec différents appareils de mesure, et à des moments différents. L'écart type des résultats est alors appelé écart type de reproductibilité. La comparaison des écarts types de répétabilité et de reproductibilité permet de déceler la présence d'erreurs systématiques. La fidélité dans les conditions de reproductibilité ne sera pas traitée ici.
- Enfin, les conditions de fidélité intermédiaire comportent des mesurages répétés dans le même lieu et sur une longue période de temps, et d'autres conditions spécifiées. Dans le cadre de notre étude, la fidélité intermédiaire sera testée pour des appareils de mesure différents.

III.4.4.1.b) Sensibilité

La sensibilité est définie comme le « quotient de la variation d'une indication d'un système de mesure par la variation correspondante de la valeur de la grandeur mesurée ». Elle est déterminée numériquement comme la pente de la tangente à la courbe de calibration.

III.4.4.1.c) Limite de détection

La limite de détection γ_d est définie comme la plus faible valeur mesurée dont la méthode permet d'affirmer qu'elle n'est pas nulle. Elle est déterminée à l'aide de l'estimateur l'écart-type de mesures de blanc s_{bl} et des risques α de déclarer faussement la présence d'analyte dans la solution et β de déclarer faussement l'absence d'analyte dans la solution. On a

$$\gamma_d = (t_{1-\alpha} + t_{1-\beta})s_{bl} \quad 3.19$$

Où t désigne une variable de Student. La table de l'annexe 1 permet de déterminer la limite de détection après définition des risques α et β .

Nous commençons la qualification partielle de la méthode de mesure en déterminant les limites de détection atteignables sur la chaîne de mesure de la Figure III.20 utilisée lors de l'étude de faisabilité, avec le dispositif à nanocanal étudié.

III.4.4.2 Limites de détection

III.4.4.2.a) Limite de détection avec réalignement des fibres. Analyseur HP

La limite de détection est tout d'abord déterminée dans les conditions de mesure de la partie III.4.3, afin de prendre en compte l'effet de réalignement des fibres. Un seul guide est ici considéré. 10 mesures sont prises, selon la même procédure. Les fibres d'injection sont alignées sur le guide d'intérêt puis la solution de blanc est introduite à l'aide d'une pipette dans le nanocanal. L'alignement est réajusté et une mesure est effectuée. Le nanocanal est ensuite vidé et séché. De même que précédemment, les courbes sont normalisées à 1 (Figure III.26.a).

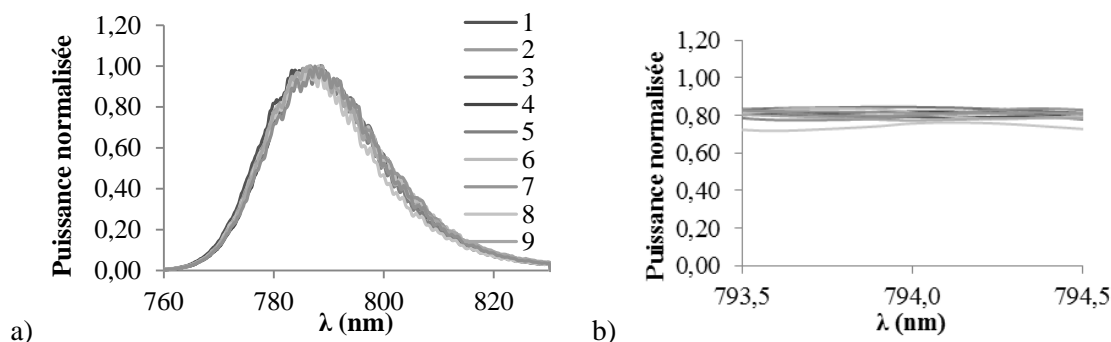


Figure III.26: Mesures de blanc pour la détermination d'une limite de détection. a) courbes complètes. b) région d'intérêt

On s'intéresse ici à la limite de détection de la concentration en néodyme déterminée par son absorption à 794 nm. La résolution de l'appareil ayant été réglée à 1 nm, nous considérons donc les mesures prises entre 793,5 nm et 794,5 nm (Figure III.26.b) et déterminons une moyenne de l'estimateur s_{bl}^2 sur cette plage de longueur d'onde. L'écart type moyen de la transmittance T est alors estimé à l'aide de la seconde équation du système (3.14) comme $s_{T,bl} = \sqrt{2} \times \frac{s_{bl}}{\bar{P}}$ où \bar{P} est la moyenne de la puissance sur la plage de longueurs d'ondes d'intérêt. Enfin, l'écart type moyen du coefficient d'absorption est déterminé en utilisant la seconde équation du système (3.16) et la loi de Beer-Lambert guidée.

$$\begin{cases} \alpha = \frac{\ln(10)}{FL} \log(T) \\ s_{\alpha,bl} = \frac{s_{T,bl}}{\sqrt{10}} \times \frac{\ln(10)}{FL} \times \frac{1}{\ln(10) \bar{T}} = \frac{s_T}{\sqrt{10}} \times \frac{1}{FL} \end{cases} \quad 3.20$$

La solution de blanc étant ici considérée, la transmittance vaut en effet 1 pour toute longueur d'onde. Le facteur d'interaction est de $\Gamma = 1,68 \%$ pour une solution de blanc d'indice de 1,33 (voir Tableau III.8).

On a alors : $s_{bl} = 0,028 \pm 4 \times 10^{-3}$, $s_{T,bl} = 0,050 \pm 8 \times 10^{-3}$ et $s_{\alpha,bl} = 0,24 \pm 0,04$

En choisissant des risques d'erreur α et β de 10 % et en utilisant la table de l'annexe 1, une limite de détection en termes de coefficient d'absorption est obtenue et vaut :

$$\alpha_{LdD} = 2 \times t_{0,95} \times s_{\alpha,bl} = (0,7 \pm 0,1) \text{ cm}^{-1} \quad 3.21$$

Pour le néodyme, cela se traduit par une concentration limite détectable de $(0,064 \pm 0,008) \text{ mol.L}^{-1}$. On définit généralement [155] la limite de quantification comme $\gamma_q = 10 \times s_{bl}$ qui représente la plus petite valeur du mesurande quantifiable. Dans le cas du néodyme, la plus petite concentration quantifiable est alors de $10 \times \frac{s_{\alpha,bl}}{\varepsilon_{Nd}} = (0,22 \pm 0,04) \text{ mol.L}^{-1}$, avec $\varepsilon_{Nd} = 11 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 794 nm.

Ces limites de détection et de quantification ont été déterminées pour qualifier la procédure utilisée en partie III.4.3. Celle-ci est une procédure de tests sur un banc de laboratoire et, à terme, le dispositif sera « pigtailé » : des fibres seront collées à l'entrée et à la sortie du guide et ne bougeront plus. Il est donc intéressant de calculer ces limites lorsque les fibres sont accolées à l'échantillon.

III.4.4.2.b) Limite de détection sans mouvement des fibres. Analyseur HP

Cette fois, les fibres d'injection et de récupération sont alignées sur le guide d'intérêt puis réajustées après le remplissage du nanocanal avec la solution de blanc. Elles sont alors accolées aux facettes afin de limiter toute dérive temporelle ou mécanique. 9 mesures sont prises sans toucher au montage. Les étapes de normalisation et de calculs de la limite de détection sont les mêmes que précédemment. Chaque mesure est moyennée 50 fois par l'analyseur, afin d'éliminer autant de bruit parasite que possible. Les mesures prises entre 793,5 nm et 794,5 nm sont représentées en Figure III.27.a.

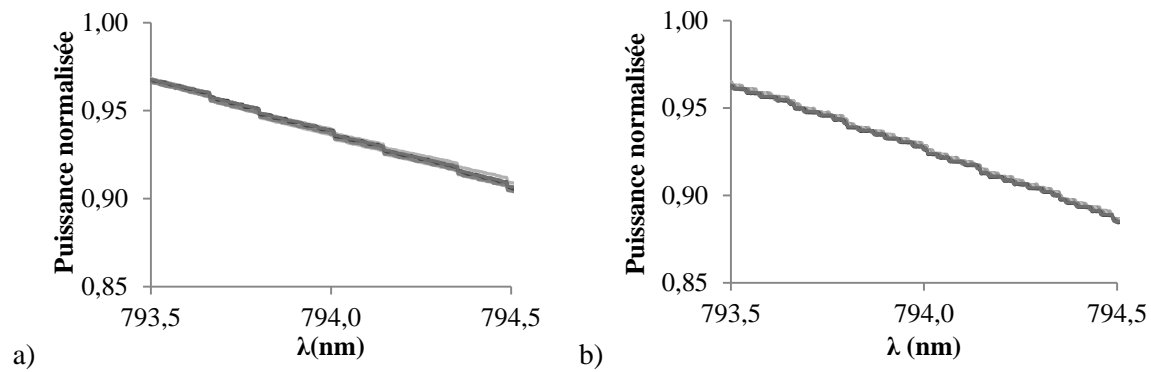


Figure III.27 : Mesures de blanc pour la détermination d'une limite de détection. a) Dispositif avec fibres accolées aux facettes, b) SLED seule.

L'estimateur $s_{bl,2}$ de l'écart-type moyen est alors de $(1,0 \pm 0,4) \times 10^{-3}$, aboutissant à une limite de détection de $\alpha_{Ld,2} = (0,02 \pm 0,008) \text{ cm}^{-1}$, soit un ordre de grandeur inférieur à la limite précédente.

Des paliers sont observés sur la courbe et sont supposés correspondre à la limite de quantification numérique de l'analyseur de spectre. L'analyseur est en effet codé sur 8 bits, impliquant un pas de quantification de $\frac{1}{2^8} = 4 \times 10^{-3}$.

Afin de vérifier cette hypothèse, 9 mesures ont été effectuées en injectant directement la lumière de la SLED dans l'analyseur à l'aide d'une fibre optique monomode. Les résultats sont tracés en Figure III.27.b. Les paliers sont toujours présents, et la valeur du saut est de 2×10^{-3} , correspondant à un pas de quantification numérique. Nous avons de plus vérifié qu'il ne dépendait pas de la sensibilité, de la résolution, ou du moyennage de l'appareil. La limite de détection est donc ici une limite numérique due à l'analyseur de spectre et non au dispositif lui-même.

Une seconde série de mesure a été effectuée à l'aide d'un second analyseur codé sur 16 bits, pour s'affranchir de cette limite.

III.4.4.2.c) Limites de détection avec et sans réalignement des fibres. Analyseur Ocean Optics

Ce second analyseur est équipé d'une barrette CCD sur silicium et est donc beaucoup plus sensible que le précédent aux longueurs d'ondes d'intérêt. La SLED est réglée ($I = 70 \text{ mA}$, $R = 9,993 \text{ k}\Omega$) de manière à obtenir un maximum d'émission à 794 nm, au niveau du pic d'absorption du néodyme, pour atteindre la plus grande dynamique possible. Les limites de détection avec et sans réalignement des fibres ont été déterminées de la même manière que précédemment, à l'aide des spectres de la Figure III.28. La résolution est ici de 1 nm. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau III.10.

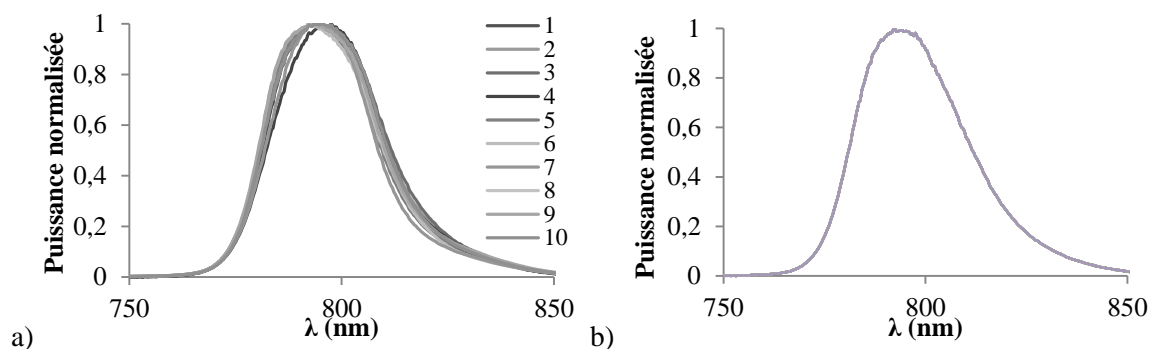


Figure III.28 : Mesures de blanc pour la détermination d'une limite de détection (OSA Ocean Optics). a) Avec réalignement des fibres. b) Fibres accolées à l'échantillon.

	Fibres réalignées	Fibres fixées
s_{bl}	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,8) \times 10^{-4}$
$s_{T,bl}$	$(1,9 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$
$s_{a,bl} (cm^{-1})$	$(5 \pm 1) \times 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-3}$
$\alpha_{LdD} (cm^{-1})$	$(0,13 \pm 0,03)$	$(3,7 \pm 0,9) \times 10^{-3}$

Tableau III.10 : Estimateurs des écarts types des puissance (s_{bl}), transmittance ($s_{T,bl}$) et absorbance ($s_{a,bl}$) et limites de détection avec et sans réalignement des fibres.

L'effet de l'alignement des fibres est du même ordre de grandeur que précédemment, aboutissant à une limite de détection de $(0,13 \pm 0,03) cm^{-1}$. La légère amélioration s'explique par la position du maximum de la SLED au niveau du pic d'absorption. Des concentrations supérieures à $(0,012 \pm 0,003) mol.L^{-1}$ peuvent être détectées à l'aide du montage utilisé.

Concernant la limite de détection atteignable lorsque les fibres sont collées à l'échantillon, l'utilisation d'un analyseur plus sensible et moins limité numériquement permet de descendre encore d'un ordre de grandeur et d'obtenir une limite de $(3,7 \pm 0,9) \times 10^{-3} cm^{-1}$. Un guide à nanocanal de 3,7 cm de long permettrait donc de détecter des concentrations en néodyme ($\epsilon = 11 mol.L^{-1}.cm^{-1}$) supérieures à $(3,4 \pm 0,9) \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ sur un volume de fluide de l'ordre du nano litre, égalant les performances d'une cellule spectrophotométrique de plusieurs micros litres.

III.4.4.3 Fidélité des mesures

III.4.4.3.a) Fidélité dans les conditions de répétabilité

La « fidélité dans les conditions de répétabilité » sera ici qualifiée de « répétabilité » pour ne pas trop alourdir la lecture.

De même que pour la limite de détection, il est intéressant de déterminer une répétabilité des mesures sur le banc de test – avec réalignement des fibres – et une répétabilité du dispositif avec fibres accolées. Cependant, la détermination de la première nécessite de vider, rincer et sécher l'échantillon entre chaque mesure, impliquant une campagne de mesures sur plusieurs semaines. Or nous avons vu que la principale limitation dans ce cas venait du réalignement des fibres et des réflexions engendrées aux interfaces. Ainsi, nous estimons que la concentration en néodyme n'a pas d'influence sur cette limitation, et donc sur la dispersion des mesures. Si l'on appelle

respectivement s_{Nd}^2 et s_{bl}^2 les estimateurs des variances des mesures de puissance à 794 nm du néodyme et de la solution de blanc, cela signifie que $s_{Nd}^2 \approx s_{bl}^2$. D'après (3.13), l'estimateur de la variance de répétabilité de la transmittance s'exprime donc comme

$$s_{Tr}^2 \approx \frac{s_{bl}^2}{(\overline{P_{bl}})^2} \left(1 + \frac{\overline{P_{Nd}}^2}{\overline{P_{bl}}^2} \right) = \frac{s_{T,bl}^2}{2} \left(1 + \frac{\overline{P_{Nd}}^2}{\overline{P_{bl}}^2} \right) \quad 3.22$$

Où $s_{T,bl}^2$ a été calculé précédemment.

La moyenne de la puissance transmise par une solution de néodyme de concentration donnée n'est déterminée ici que par une seule mesure, ce qui constitue la limite de notre raisonnement. Cependant, cette approche permet d'évaluer la propagation des erreurs dues au banc de mesure. Le rapport $\frac{\overline{P_{Nd}}^2}{\overline{P_{bl}}^2}$ est donc égal ici à la transmittance T .

D'après l'équation (3.14), on estime l'écart type de l'absorbance comme

$$s_{A,r} = \frac{10}{\ln(10)} \times \frac{s_{T,bl}}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{T} \times \sqrt{1 + \frac{\overline{P_{Nd}}^2}{\overline{P_{bl}}^2}} \approx \frac{10}{\ln(10)} \times \frac{s_{T,bl}}{\sqrt{2}} \times \sqrt{1 + \frac{1}{T^2}} \quad 3.23$$

De même, la moyenne de la transmittance à 794 nm n'est déterminée que par une seule mesure pour chaque concentration. Le Tableau III.11 résume les écart-types répétabilités obtenues, pour l'absorbance à 794 nm avec les deux analyseurs.

Ces valeurs ne qualifient pas le dispositif mais la chaîne de mesures. Elles nous permettent de déterminer la dispersion des mesures induites par le banc de test.

[Nd] (mol.L ⁻¹)	$s_{A,r}$ HP (dB)	$s_{A,r}$ OO (dB)
0,1 ± 0,01	/	0,1
0,2 ± 0,01	/	0,1
0,30 ± 0,01	0,2	/
0,50 ± 0,02	0,3	0,1
0,80 ± 0,01	0,3	0,1
1,01 ± 0,03	0,4	0,2
1,20 ± 0,03	0,5	0,2
1,50 ± 0,02	0,8	0,3
2,01 ± 0,04	2	2

Tableau III.11 : Répétabilité des mesures avec réaligement des fibres.

Une meilleure idée de l'influence du dispositif de guide à nanocanal seul sur la répétabilité des mesures est donnée par la qualification du dispositif avec fibres accolées. Afin de ne pas être limité par le bruit de quantification numérique de l'analyseur HP, elle est déterminée uniquement à l'aide de l'analyseur Ocean Optics.

10 mesures sont effectuées selon la procédure décrite dans la seconde partie du paragraphe III.4.4.2. Après avoir estimé les variances du blanc et du néodyme pour chaque concentration, on

utilise là encore les équations (3.14) et (3.16) pour estimer les variances de la transmittance puis de l'absorbance au maximum d'absorption.

$$\begin{cases} s_{Tr,2}^2 = \frac{s_{Nd}^2}{(\overline{P_{bl}})^2} + s_{bl}^2 \frac{\overline{P_{Nd}}^4}{\overline{P_{bl}}^4} \\ s_{Ar,2} = \frac{10}{\sqrt{10} \ln(10)} \times \frac{s_{Tr,2}}{\overline{T}} \end{cases} \quad 3.24$$

Les résultats sont résumés dans le Tableau III.12 et comparés aux valeurs moyennes de l'absorbance à 794 nm.

[Nd] (mol.L ⁻¹)	A _{dB} (dB)	s _{A,r,2} (dB)
0,1 ± 0,01	0,2	(5 ± 1) x 10 ⁻⁴
0,2 ± 0,01	0,5	(5 ± 1) x 10 ⁻⁴
0,50 ± 0,02	1,6	(5,3 ± 0,6) x 10 ⁻⁴
0,80 ± 0,01	3,0	(7 ± 1) x 10 ⁻⁴
1,01 ± 0,03	4,0	(7 ± 1) x 10 ⁻⁴
1,20 ± 0,03	5,3	(7 ± 1) x 10 ⁻⁴
1,50 ± 0,02	7,7	(1,6 ± 0,8) x 10 ⁻³
2,01 ± 0,04	13	(3 ± 1) x 10 ⁻²

Tableau III.12 : Répétabilité des mesures pour un dispositif avec fibres accolées.

En considérant un facteur d'interaction proche de celui du blanc ($\Gamma = 1,7\%$) pour des concentrations inférieures à 0,1 mol.L⁻¹, la loi de Beer-Lambert implique que l'absorbance induite par une concentration en néodyme de 0,01 mol.L⁻¹ est de 0,03 dB, soit 100 fois supérieure à l'écart-type de la répétabilité avec fibres accolées. Ainsi, les incertitudes ($\pm 1,833 \times s_{A,r,2}$) dues à la répétabilité des mesures lorsque les fibres sont accolées au dispositif sont inférieures aux incertitudes induites par les incertitudes des concentrations en analyte.

III.4.4.3.b) Fidélité intermédiaire de mesure

Des courbes d'étalonnage ont été tracées, selon la procédure évoquée en III.4.3, en novembre 2012 et mars 2013 avec l'analyseur HP et en avril 2013 avec l'analyseur Ocean Optics. Les résultats sont représentés en Figure III.29. Les incertitudes viennent de la répétabilité des mesures avec réaligement des fibres.

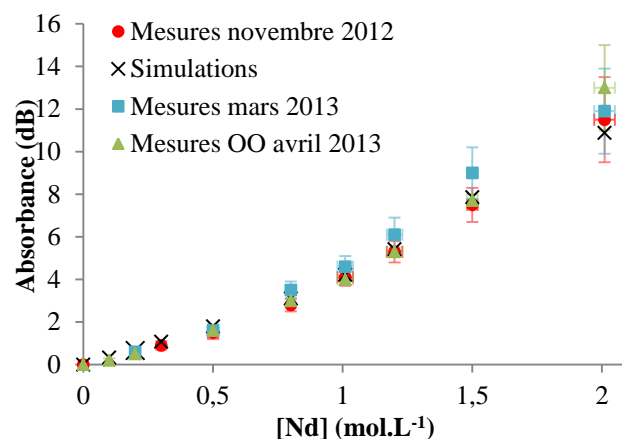


Figure III.29 : Courbes d'étalonnage obtenues dans des conditions de fidélité intermédiaire en novembre 2012 et mars 2013 avec deux appareils de détection.

On observe ici des comportements très similaires et proches de la courbe théorique (croix). Les écarts restent inférieurs aux incertitudes, mais peuvent également s'expliquer par un phénomène d'évaporation au niveau du bord débouchant du nanocanal, et aboutissant à une augmentation de la concentration au cours du temps.

Afin de vérifier ce phénomène, nous avons effectué une série de mesures permettant de déterminer la variation de l'absorption dans le temps. Une solution de concentration initiale 1 mol.L^{-1} a donc été introduite dans le nanocanal à t_0 et des mesures ont été prises de t_0 à $t_0 + 24\text{h}$. La courbe représentant l'absorbance en dB en fonction du temps est représentée en Figure III.30.a.

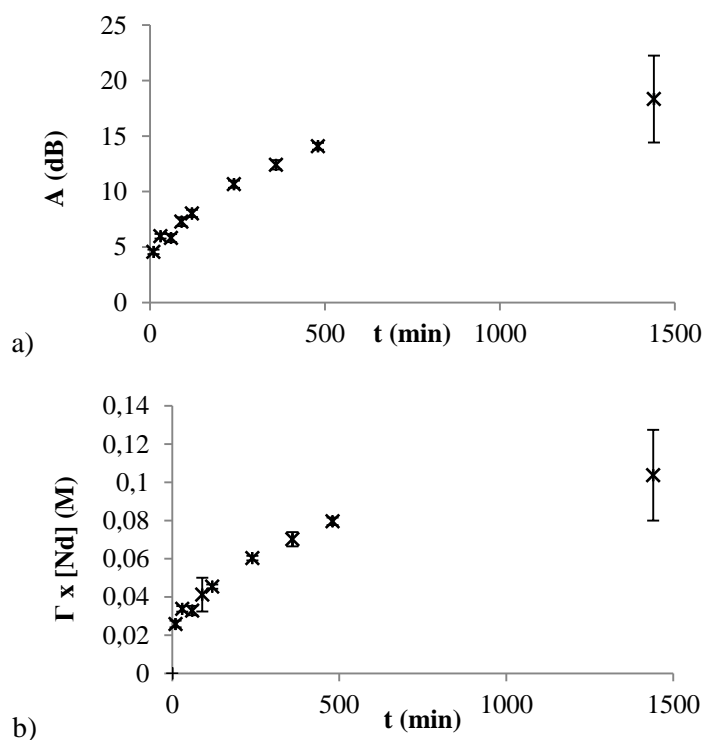


Figure III.30 : a) Variation de l'absorption en fonction du temps (concentration initiale de 1 mol.L^{-1}). b) $\Gamma \times [\text{Nd}] = f(t)$.

Une augmentation de l'absorption avec le temps est effectivement observée ici. On en déduit, à l'aide de la loi de Beer-Lambert, l'évolution du produit du facteur d'interaction I et de la concentration en néodyme, que l'on trace en Figure III.30.b. La concentration augmente donc dans le nanocanal et nous expliquons cette augmentation par un phénomène d'évaporation du solvant au niveau du bord débouchant. La présence des réservoirs assure un volume constant dans le nanocanal, avec un remplacement du solvant évaporé par la solution initiale à $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, et donc une augmentation de la concentration dans le nanocanal. A l'instant t , la concentration dans le nanocanal est égale à $c(t) = c_0 \left(1 + \frac{V_{\text{evap}}(t)}{V_{\text{nc}}}\right)$ où $V_{\text{evap}}(t)$ est le volume de solvant évaporé et $V_{\text{nc}} = (7 \pm 3) \text{ pL}$ le volume dans le nanocanal.

En utilisant la courbe de la Figure III.30.b et les valeurs des facteurs d'interaction pour différentes concentrations données dans le Tableau III.8, on observe qu'au bout de 4 h, la concentration en néodyme dans le nanocanal est d'environ 2 mol.L^{-1} , ce qui signifie qu'un volume égal au volume du nanocanal, à savoir 7 nL, s'est évaporé. Cette valeur n'est pas aberrante et confirme la pertinence de l'hypothèse d'évaporation. En outre, on observe une saturation de la concentration dans le nanocanal à un produit $I \times [Nd] = (0,10 \pm 0,02) \text{ mol.L}^{-1}$, correspondant à une concentration en néodyme de $(2,9 \pm 0,4) \text{ mol.L}^{-1}$ (pour $I = 3,6 \%$ extrapolé des valeurs du Tableau III.8). Or la solubilité du nitrate de néodyme dans l'eau est de $3,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Cela tend à confirmer que, sous l'effet de l'évaporation du solvant et de son remplacement par la solution initiale, la concentration en nitrate de néodyme augmente dans le nanocanal jusqu'à atteindre sa limite de solubilité. Afin de valider avec certitude cette hypothèse, les mêmes manipulations pourraient être mises en œuvre avec des solutions de concentrations différentes. Il serait également possible d'enregistrer l'évaporation et la variation de concentration dans le nanocanal à l'aide d'une solution fortement fluorescente.

La Figure III.31 représente la distribution spectrale de puissance pour différents temps après introduction du fluide. On observe que les pertes augmentent avec le temps, ce que nous expliquons par une cristallisation de nitrate de néodyme dans le canal entraînant des pertes par diffusion.

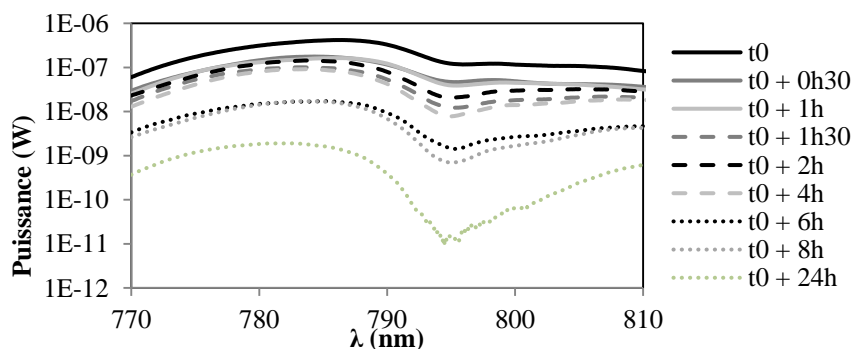


Figure III.31 : Spectre de transmission pour différents temps après introduction de la solution à 1 M.

La cristallisation de nitrate de néodyme a effectivement été observée à plusieurs reprises à l'interface entre les fibres d'injection et de récupération et les facettes de l'échantillon, formant des amas opaques. De plus, après les 24h de mesures, l'échantillon semblait ne jamais sécher et nous avons dû le plonger dans de l'acide nitrique durant plusieurs jours pour le rincer totalement, laissant supposer la présence de nitrate de néodyme solide. Cette cristallisation était également observée lors de mesures sur les solutions de concentration 1,5 et 2 mol.L⁻¹.

La réalisation d'un dispositif à nanocanal non débouchant permettrait d'éliminer ces phénomènes. Aucun rapport d'évaporation ou de cristallisation dans un nanocanal fermé n'a en effet été trouvé dans la littérature. Les questions d'encapsulation microfluidique seront traitées au chapitre 4. Une étude plus approfondie pourrait en outre être intéressante dans une perspective de pré-concentration par évaporation contrôlée avant mesure, permettant d'augmenter sa sensibilité.

III.4.4.4 Sensibilité

La courbe de calibration du dispositif n'est pas linéaire, différentes valeurs peuvent donc être données pour la sensibilité. L'un des buts de cette thèse est l'analyse de faibles concentrations. Aussi, nous déterminons la sensibilité de la méthode de mesure comme la pente de la courbe de calibration aux faibles concentrations (partie linéaire pour [Nd] < 0,5 mol.L⁻¹). On a :

$$S = \left(\frac{\partial A_{dB}}{\partial [Nd]} \right)_{Nd < 0,5 M} = \frac{10}{\ln(10)} \varepsilon L \Gamma_{[Nd] < 0,5 \text{ mol.L}^{-1}} = (3,0 \pm 0,4) \text{ dB.M}^{-1} \quad 3.25$$

III.4.4.5 Synthèse des résultats de mesure

Lors de ces mesures, le guide à nanocanal fabriqué comme décrit en partie I.1 a été caractérisé pour l'analyse spectrophotométrique, à l'aide d'une solution de nitrate de néodyme en milieu nitrique peu acide (pH 2). Les quatre objectifs énoncés au paragraphe III.4.1 ont été remplis :

- La faisabilité de mesures de spectres du néodyme a été démontrée (III.4.3.1),
- Le facteur d'interaction dans un guide à nanocanal a été déterminé, validant la pertinence des simulations et l'intérêt de la structure par rapport à une interaction purement évanescente,
- Une courbe d'étalonnage a été tracée,
- Enfin, une première qualification du dispositif comme capteur chimique a été mise en œuvre aboutissant à la détermination d'une limite de détection du banc dans son ensemble, puis du dispositif, de la fidélité des mesures dans les conditions de répétabilité et intermédiaires, et de la sensibilité de la mesure. On rappelle les limites de détection et sensibilité dans le Tableau III.13.

Limite de détection (banc, OO)	$\alpha_{\text{LdD}, 1} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$(0,13 \pm 0,03)$
Limite de détection (dispositif, OO)	$\alpha_{\text{LdD}, 2} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$(3,7 \pm 0,9) \times 10^{-3}$
Sensibilité	$S \text{ (dB.L.mol}^{-1}\text{)}$	$(3,0 \pm 0,4)$

Tableau III.13 : Synthèse des performances du guide à nanocanal pour l'analyse spectrophotométrique.

Afin d'améliorer les performances du capteur, il sera donc intéressant de le « *pigtailer* » (coller les fibres d'injection et de récupération aux facettes), et d'augmenter sa longueur. Selon la loi de Beer-Lambert guidée, la valeur du coefficient d'absorption dépend en effet non seulement du facteur d'interaction, maximisé par la structure du guide à nanocanal, mais aussi de la longueur d'interaction.

CONCLUSION

Un guide à nanocanal a été fabriqué puis caractérisé optiquement et en tant que capteur spectrophotométrique. Sa réalisation requiert un certain nombre d'étapes technologiques : la fabrication de guides droits et d'accès microfluidiques sur une première gaufre de verre, d'un guide plan et d'un nanocanal sur une seconde, puis leur collage moléculaire. Un procédé de fabrication optimisé a été détaillé. La caractérisation optique du guide à nanocanal a prouvé la propagation d'un unique mode hybride, et la faisabilité de mesures spectrophotométriques a été démontrée pour l'analyse du néodyme. Une première qualification du capteur sur son banc de test a démontré la possibilité de détecter des concentrations supérieures à $(0,013 \pm 0,03) \text{ mol.L}^{-1}$. Il a également été prouvé que cette limite de détection pouvait être améliorée de deux ordres de grandeur en collant les fibres d'injection et de récupération, permettant de détecter des espèces ($\epsilon \sim 10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) en concentrations aussi faibles que $(3,4 \pm 0,9) \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces valeurs, obtenues pour un volume de solution de $(7 \pm 3) \text{ nL}$ sont comparables à celle obtenues actuellement par spectrophotométrie moléculaire classique sur des volumes de l'ordre du microlitre. Les premières études concernant la reproductibilité des mesures avec un tel capteur sont encourageantes. Les guides à nanocanal permettent donc une optimisation du facteur d'interaction entre un fluide et une onde guidée sur substrat de verre. Afin d'augmenter encore la limite de détection et la sensibilité du capteur, sa longueur doit être maximisée. De plus, l'application préférentielle du dispositif est l'analyse spectrophotométrique d'éléments radioactifs. Des tests doivent donc être conduits en environnement nucléaire. Ces deux objectifs constituent les perspectives de cette thèse, et sont présentés au chapitre suivant.

Chapitre IV Perspectives : guides à nanocanal enroulés et mesures en environnement radioactif

SOMMAIRE

Introduction	117
IV.1 Vers une amélioration des performances du capteur : étude de guides courbes.....	119
IV.1.1 Objectifs de l'étude des guide courbes : réalisation d'un guide enroulé	119
IV.1.2 Théorie et modélisation de la propagation dans un guide courbe	120
IV.1.3 Réalisation de guides courbes à nanocanal et réservoirs	130
IV.1.4 Caractérisation de guides courbes à nanocanal et réservoirs.....	136
IV.2 Premiers pas vers une analyse sur site nucléaire	141
IV.2.1 Premiers tests de mesure sous sorbonne.....	141
IV.2.2 Endurance du capteur en environnement nucléaire	147
Conclusion.....	150

INTRODUCTION

L'objectif principal de ce travail, énoncé au chapitre 1, est la conception, le dimensionnement, la fabrication et la caractérisation d'un capteur spectrophotométrique sur verre pour l'analyse chimique des actinides. Une structure de guide à nanocanal a été conçue et dimensionnée comme présentée dans le chapitre 2, maximisant le facteur d'interaction Γ entre le fluide d'intérêt et l'onde guidée. Sa fabrication et sa caractérisation en tant que capteur spectrophotométrique ont été exposées au chapitre 3, à l'aide d'une solution de nitrate de néodyme, utilisé comme modèle des actinides. Nous avons en particulier démontré que le capteur ainsi réalisé permet de détecter, dans les conditions les plus favorables, des concentrations de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (pour $\varepsilon \sim 10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). D'après la loi de Beer-Lambert, la limite de détection dépend du produit $\Gamma \times L$. Ainsi, si l'on souhaite augmenter encore cette valeur, il nous faut maintenant maximiser la longueur d'interaction onde/fluide. Or il est exclu de réaliser un guide à nanocanal de plusieurs mètres de long sur 1 millimètre de large. Deux stratégies peuvent être mises en œuvre pour augmenter cette longueur tout en gardant une taille de substrat de quelques cm^2 . Des structures

résonnantes de type Fabry-Pérot [156], ou en anneau [122] peuvent par exemple être réalisées pour augmenter le chemin optique parcouru par l'onde, en interaction avec le fluide, sans augmenter la longueur physique du dispositif. Cette approche est cependant restrictive car elle implique une dépendance en longueur d'onde et limite le tracé de spectres larges. Une autre possibilité est d'augmenter la longueur physique du guide, en fabriquant des guides enroulés. Un tel enroulement introduit des pertes par radiation, la lumière ayant tendance à « fuir » à l'extérieur de la courbure, et la longueur maximale atteignable dépendra de ces pertes par courbure, dues au comportement électromagnétique de la structure, ainsi que des pertes par propagation, d'origine technologique. Deux questions se posent alors sur la faisabilité d'un tel enroulement :

- D'un point de vue électromagnétique, les pertes par courbure dans un guide à nanocanal sont-elles suffisamment faibles pour enrouler le guide sur une grande longueur ? Et si non, peut-on dimensionner une structure les réduisant ?
- Quelles sont les contraintes technologiques engendrées par la réalisation de tels guides courbes ? Est-il possible de les réaliser ? Et si oui, les pertes par propagation dans ces structures sont-elles suffisamment faibles pour enrouler le guide sur une grande longueur ? Si non, comment les diminuer ?

Nous proposons, dans la première partie de ce chapitre, une étude préliminaire pour le dimensionnement et la réalisation d'un guide à nanocanal enroulé. Les bases de la propagation dans une structure courbe, et les outils de modélisation existants sont brièvement rappelées, puis une structure permettant de limiter les pertes par courbure dans un guide à nanocanal est présentée et dimensionnée. La réalisation de guides courbes pour l'étude pratique des pertes totales dans une telle structure est également décrite.

En second lieu, l'amélioration des performances du guide à nanocanal pour l'analyse chimique n'a d'intérêt, dans le contexte de cette étude, que si des mesures en environnement radioactif sont effectivement possibles. En effet, si notre étude a démontré que des mesures spectrophotométriques peuvent être réalisées sur une espèce chimique aux propriétés optiques comparables à celles des actinides, aucun test n'a encore été réalisé en actif. Nous présenterons, dans une seconde partie, des tests préliminaires à une étude de faisabilité de mesures de spectres en environnement radioactif et sur la tenue du verre aux radiations.

IV.1 VERS UNE AMELIORATION DES PERFORMANCES DU CAPTEUR : ETUDE DE GUIDES COURBES

IV.1.1 Objectifs de l'étude des guides courbes : réalisation d'un guide enroulé

On définit ici les enjeux d'une étude de guides courbes à nanocanal. Le but est à terme de réaliser un guide à nanocanal enroulé, afin de maximiser la longueur d'interaction entre l'onde s'y propageant et le fluide, et donc de diminuer la limite de détection du capteur. Différentes formes de spirales peuvent être dessinées, et une forme commune en optique intégrée est la spirale « Ying-Yang », ou double spirale [157,158], comme présentée par exemple en Figure IV.1.

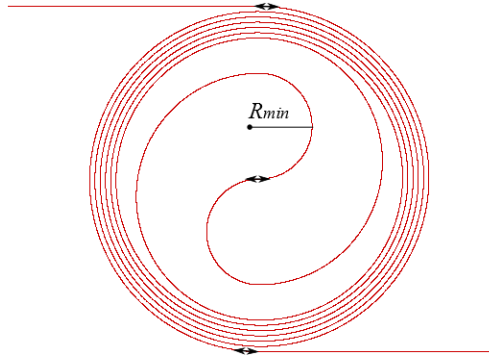


Figure IV.1: Spirale "Ying Yang" en exponentielle décroissante. Les points critiques de cette structure concernant les pertes par courbures sont les transitions entre guides de rayons différents indiqués par des flèches et le rayon de courbure minimum R_{min} au centre de la spirale.

Différentes formes de spirales peuvent être utilisées (spirale de Fermat, logarithmique ou en exponentielle décroissante,...). La double spirale permet d'injecter la lumière d'un côté de la puce optique et de la récupérer de l'autre côté, comme pour un guide droit classique. La contrainte principale de cette structure se situe en son centre, avec un rayon de courbure minimal (ou critique) R_{min} , donc des pertes maximales, et une transition entre un rayon positif et un rayon négatif, qui elle-même entraîne des pertes supplémentaires. Les tours suivants présentent un rayon bien plus grand et aucune transition abrupte. L'espacement entre chaque tour de spirale doit être suffisant pour ne pas induire de couplage entre les guides. Pour des guides d'ondes canaux réalisés par échange d'ions sur verre, il est de l'ordre d'une centaine de micromètres.

On souhaite donc réaliser une spirale de rayon critique le plus grand possible et un écartement constant et le plus faible possible entre les guides adjacents des tours suivants. La spirale représentée ci-dessus est en réalité formée de deux spirales de signes opposés. L'équation de la demi-spirale positive est :

$$\begin{cases} \rho(\theta) = \frac{E}{2\pi}\theta + 2\left(R_{min} - \frac{E}{4\pi}\right)(1 - e^{-\theta}) \\ x = x_0 + \rho \cos \theta \\ y = y_0 + \rho \sin \theta \end{cases} \quad 4.1$$

Avec (x, y) la position du point fonction du rayon ρ , lui-même fonction de la coordonnée cylindrique θ , (x_0, y_0) la position du centre de la spirale, R_{\min} le rayon de courbure minimal au centre de la spirale et E l'écartement constant entre deux tours de spirales adjacents. Une forme similaire a déjà été utilisée par la société Teem Photonics [159] et ailleurs[157]. On calcule sa longueur comme :

$$L = 2 \times \left[\int_0^{2\pi X} \left(\sqrt{\left(\frac{d\rho}{d\theta}(\theta) \right)^2 + \rho^2(\theta)} d\theta \right) \right] \quad 4.2$$

Où X est le nombre de tours.

Les objectifs de cette étude préliminaire de guides courbes à nanocanal sont les suivants :

- Déterminer le rayon de courbure critique pour le centre d'un guide spirale à nanocanal,
- Proposer et dimensionner une structure de guide à nanocanal permettant de diminuer ce rayon,
- Déterminer la dépendance d'une telle structure à la longueur d'onde en vue de mesures spectrophotométriques,
- Déterminer si une telle structure peut effectivement être fabriquée, et si les pertes d'origine technologique engendrées sont suffisamment faibles ou peuvent être réduites de façon à obtenir la plus grande longueur possible.

On rappelle, dans un premier temps, les bases théoriques de la propagation et des pertes dans un guide courbe ainsi que leur modélisation.

IV.1.2 Théorie et modélisation de la propagation dans un guide courbe

IV.1.2.1 Rappels théoriques

De même que pour un guide droit, l'étude de la propagation d'une onde électromagnétique dans un guide courbe se base sur les équations de Maxwell. Le développement des fibres optiques et des composants optiques intégrés s'est accompagné d'une volonté de comprendre une telle propagation et de contrôler les pertes engendrées. Plusieurs méthodes existent donc. La méthode des perturbations [160,161], élaborée dans les années 60, consiste à traiter la courbure comme une perturbation introduite dans la structure droite. La méthode de la transformée conforme [162], largement répandue, est basée sur la transposition de l'équation d'onde du système de coordonnées cartésiennes (x, y, z) , dans un nouveau système (u, v, z) tel que $u + jv = f(x + jy)$ où f transforme le guide courbe en un guide droit. Cette méthode permet de déterminer à la fois les pertes dues à la courbure, et les pertes induites par les transitions entre un segment droit et un segment courbe. La transformation conforme induit cependant une complexité du calcul des

coefficients de couplage à ces interfaces. Afin de simplifier ce calcul, les équations de Maxwell peuvent être résolues par une approche numérique en coordonnées cylindriques. On écrit les équations rotationnelles comme :

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \theta} - \frac{\partial E_\theta}{\partial z} = -j\omega\mu_r H_r \\ \frac{\partial E_r}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial r} = -j\omega\mu_\theta H_\theta \\ \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(rE_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial E_r}{\partial \theta} \right) = -j\omega\mu_z H_z \\ \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \theta} - \frac{\partial H_\theta}{\partial z} = j\omega\varepsilon_r E_r \\ \frac{\partial H_r}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial r} = j\omega\varepsilon_\theta E_\theta \\ \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(rH_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial H_r}{\partial \theta} \right) = -j\omega\varepsilon_z E_z \end{cases} \quad 4.3$$

Où le système de coordonnées est illustré en Figure IV.2. L'axe de propagation est selon θ .

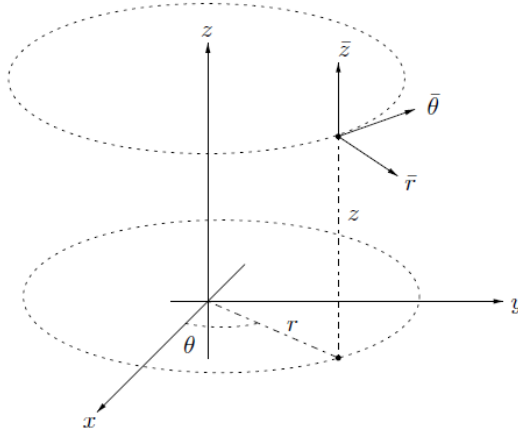


Figure IV.2 : Système de coordonnées cylindriques. D'après [163].

Un logiciel basé sur la méthode modale aperiodique de Fourier (AFMM), dérivée de la méthode RCWA (Rigorous coupled wave analysis) initialement dédiée à l'étude de réseaux de diffraction (donc périodiques) [164] a récemment été développé à l'IMEP-LAHC [163]. Cette méthode consiste à périodiser artificiellement une structure en la répétant, afin de pouvoir décomposer les composantes des champs, le rayon et les permittivité et perméabilité en séries de Fourier. Plus le nombre d'harmoniques est important, plus le calcul devrait être représentatif du comportement dans la structure, même aperiodique. Avec cette méthode, le système (4.3) est avantageusement réécrit en considérant uniquement les composantes transverses des champs, aboutissant à une écriture sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \begin{pmatrix} E_r \\ E_z \\ H_r \\ H_z \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} E_r \\ E_z \\ H_r \\ H_z \end{pmatrix} \quad 4.4$$

Où P est un opérateur différentiel appliqué au vecteur de coordonnées (E_r, H_r, E_z, H_z) . La diagonalisation de la matrice associée, permet de décrire un mode de propagation dans une

structure dont le rayon, la perméabilité et la permittivité ne varient pas selon la direction de propagation, comme une valeur propre de cet opérateur.

La périodisation artificielle induit cependant une interaction des cellules les unes sur les autres et des couches absorbantes (PML pour perfectly matched layers) doivent être ajoutées sur les bords de la fenêtre de simulation pour éviter la propagation du champ radiatif d'une cellule dans une autre.

C'est ce logiciel que nous avons utilisé pour déterminer les pertes par courbure dans un guide à nanocanal.

IV.1.2.2 Etude des pertes par courbure dans un guide à nanocanal

Le guide à nanocanal étudié ici est dimensionné comme suit (voir Figure IV.3) : un canal de 100 nm de profondeur est creusé dans un premier substrat, puis un cœur plan est réalisé en simulant un échange d'ions de 4 minutes ; un cœur ruban est réalisé en simulant un échange d'ions de 10 minutes sur un second substrat ; le premier substrat est retourné et collé au premier. Les paramètres de l'échange sont les mêmes qu'au chapitre 2, à savoir une température de 353°C et un pourcentage molaire d'argent de 80 %. La structure ainsi réalisée est simulée à l'aide du logiciel AFMM en considérant des rayons de courbure de 1 à 20 mm. Les largeurs des fenêtres de simulations sont de 40 μm x 20 μm . Sauf indication contraire, l'étude est faite pour une longueur d'onde de 800 nm.

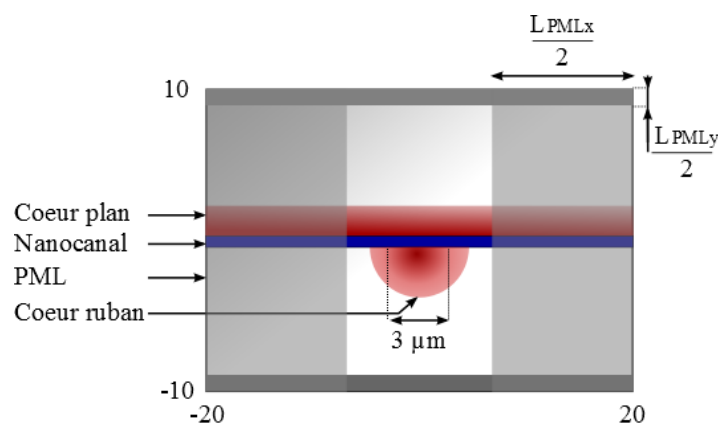


Figure IV.3 : Fenêtre de simulation : guide à nanocanal et PML.

Le comportement modal est étudié et l'on recherche l'indice effectif complexe $n_{\text{eff},0} = n' + jn''$ du mode fondamental. Contrairement au cas d'un guide droit, l'indice effectif ne se définit pas de manière évidente mais fait l'objet d'un choix. Ici, il est défini comme $n_{\text{eff}} = \frac{\beta_s}{k_0 R}$ où β_s est la constante de propagation en coordonnées cylindriques et R est le rayon de courbure au centre du guide. Cette définition permet de retrouver celle de l'indice effectif d'un guide droit lorsque R tend vers l'infini. La valeur du rayon est fixée dans les paramètres de simulation, et le guide est ici courbé de gauche à droite.

Les pertes par courbure se calculent, en dB.cm^{-1} , à partir de la partie imaginaire de l'indice effectif comme :

$$P_c = 20 \log(e^{-n''k}) = \frac{20}{\ln(10)} \times 2\pi \frac{n''}{\lambda} \quad 4.5$$

Le nombre d'harmoniques nécessaire n'étant pas connu a priori, une étude de convergence est effectuée pour un rayon de courbure de 5 mm. Pour les premières simulations, un nombre d'harmoniques de 41×31 est choisi, afin de déterminer la taille des PML (voir Figure IV.4.a). Leur taille selon l'axe y est peu importante, la courbure étant introduite selon l'axe x . Une étude rapide nous permet de la fixer à $2 \mu\text{m}$. Une fois ces tailles fixées, le nombre d'harmoniques est affiné. De même, c'est le nombre d'harmoniques en x qui a une influence sur la partie imaginaire de l'indice effectif. Le nombre d'harmoniques en y fixe la partie réelle de l'indice, et doit notamment prendre en compte la discontinuité introduite par le nanocanal. 31 harmoniques suffisent à obtenir une convergence en y . La Figure IV.4.b atteste d'une convergence en x pour 41 harmoniques. On choisit donc 41×31 harmoniques et des PML de $25 \times 2 \mu\text{m}$.

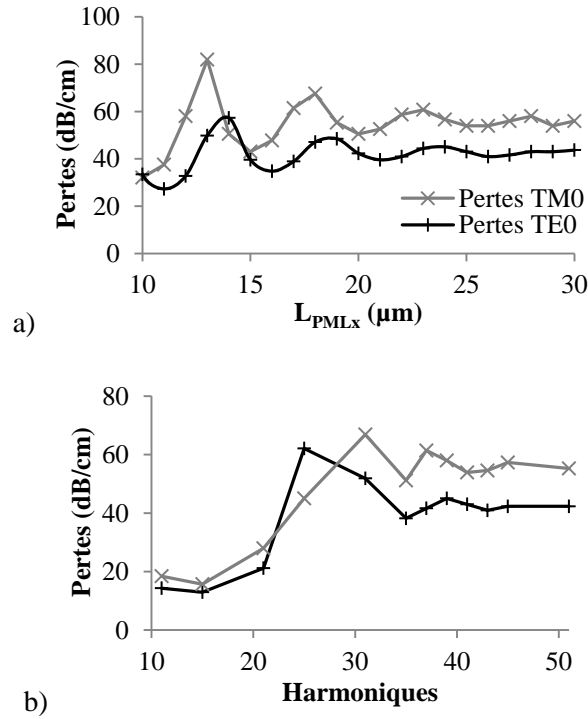


Figure IV.4 : Recherche de convergence en fonction de la largeur des PML (a) et du nombre d'harmoniques (b) selon l'axe x .

On remarque une différence des pertes des modes TE et TM. Le mode TM a en effet un indice effectif plus faible que le mode TE, il est donc moins confiné et est plus affecté par la courbure.

Une fois les paramètres de simulation optimisés, les pertes par courbure sont calculées en fonction du rayon. Les résultats sont présentés en Figure IV.5.

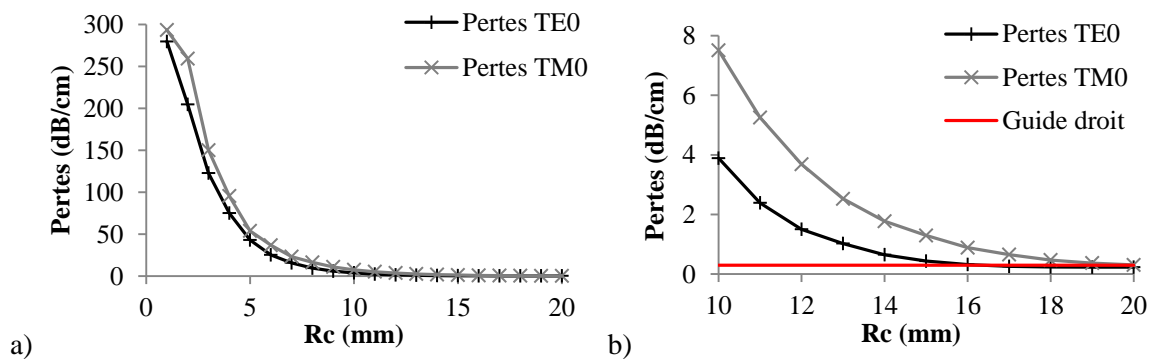


Figure IV.5 : Pertes en fonction du rayon de courbure. a) Rayons de 0 à 20 mm. b) Agrandissement autour de la région d'intérêt : rayon de 10 à 20 mm.

On observe un comportement en exponentielle décroissante, comme attendu par la théorie [165]. Les pertes sont considérées négligeables lorsqu'elles se rapprochent du bruit de simulation (pertes obtenues par simulation d'un guide droit), de $0,3 \text{ dB.cm}^{-1}$ ici. Ainsi, un rayon de courbure de 20 mm est nécessaire pour négliger ces pertes dans un guide à nanocanal, et moins d'un tour de spirale pourra être réalisé, résultant en une longueur de guide inférieure à la dizaine de centimètres. La limite de détection sera donc du même ordre de grandeur que pour le guide droit étudié au chapitre précédent.

La Figure IV.6 représente la distribution du champ dans un guide à nanocanal courbé de rayon de courbure de 3 mm. L'essentiel du champ fuit dans le cœur plan expliquant l'importante valeur des pertes induites (centaine de dB.cm^{-1}).

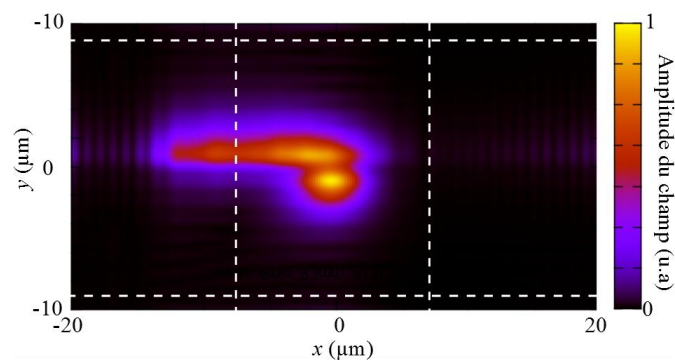


Figure IV.6 : Distribution du champ dans un guide à nanocanal équilibré (couple {10 min ; 4 min}) de rayon de courbure 3 mm. Une large partie du champ fuit dans le cœur plan. Les traits en pointillés indiquent les limites des PML.

Une stratégie pour réduire ces pertes, et donc diminuer le rayon critique pour augmenter la longueur d'enroulement et diminuer la limite de détection, consiste à ne plus considérer un guide à nanocanal équilibré selon la définition utilisée au chapitre 2, mais une structure déséquilibrée où l'essentiel du champ se propage dans le cœur ruban. Le facteur de confinement est alors diminué (voir Figure II.21 partie II.2.3.2), et un compromis doit être trouvé afin d'obtenir le plus grand produit $\Gamma \times L$ possible.

Des guides à nanocanal contenant un cœur ruban de 3 μm échangé durant 10 minutes, et un cœur plan échangé, 2, 3, et 4 minutes sont simulés. Les paramètres de simulation sont les mêmes que précédemment et les résultats sont présentés en Figure IV.7.

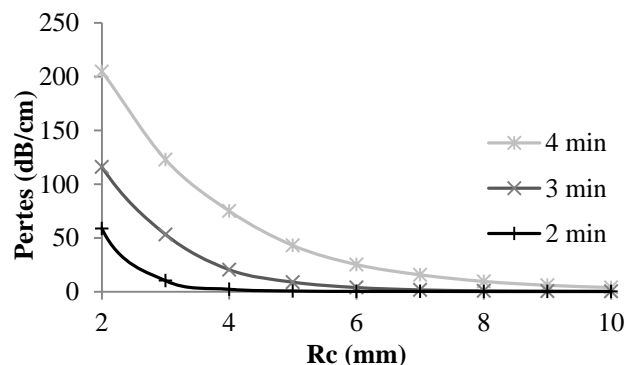


Figure IV.7 : Pertes en fonction du rayon de courbure pour différents temps d'échange du cœur plan.

Les pertes sont en effet largement réduites, et un cœur plan échangé 2 minutes permet d'aboutir à des pertes négligeables (pertes dans un guide droit inférieures $0,2 \text{ dB.cm}^{-1}$ dans ce cas) à partir d'un rayon de courbure de 6 mm, tout en conservant un facteur d'interaction de 1,5 % (indice du fluide 1,33) peu différent du facteur maximal de 1,8 %. La distribution du champ pour un cœur plan échangé deux minutes et un rayon de courbure de 3 mm est illustrée en Figure IV.8. L'essentiel du champ est confiné dans le cœur ruban et seule une faible partie fuit dans le cœur plan, expliquant la diminution des pertes. Avec un rayon minimum de 6 mm, et en considérant un écartement entre deux enroulements adjacents de 125 μm , 60 tours de spirales peuvent être effectués sur un substrat de 6 cm de diamètre, pour atteindre une longueur totale de 20 m, soit 500 fois plus grande que celle du capteur actuel ($3,7 \pm 0,05$) cm. Des concentrations en néodyme de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ peuvent théoriquement être détectées. Les pertes par propagation, d'origine technologique deviennent donc le facteur limitant du dispositif et les pertes par courbure peuvent être négligées.

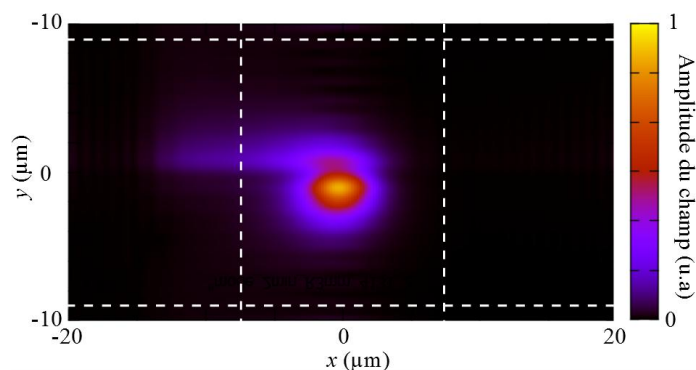


Figure IV.8 : Distribution du champ se propageant dans un guide à nanocanal de rayon de courbure 3 mm. Le cœur ruban est ici prépondérant sur le cœur plan échangé 2 minutes. L'essentiel du champ est confiné dans le cœur ruban, ce qui explique la diminution des pertes par courbure par rapport à un guide à nanocanal équilibré. Les traits en pointillés représentent les limites des PML.

Le confinement dans un guide ruban varie cependant avec la longueur d'onde de travail. Nous simulons donc les pertes par courbure dans un guide à nanocanal où l'essentiel du champ se propage dans le cœur ruban (couple {10 min ; 2 min}) en fonction de la longueur d'onde, pour un rayon de courbure de 5 mm. La Figure IV.9 présente cette évolution.

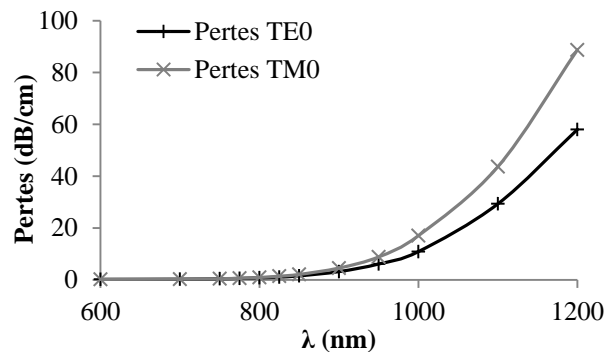


Figure IV.9 : Evolution des pertes par courbure avec la longueur d'onde. Couple {10 min ; 2 min}, rayon de courbure 5 mm.

Conformément au comportement attendu, les pertes augmentent avec la longueur d'onde : le mode est moins confiné aux fortes longueurs d'ondes et fuit plus facilement dans le cœur plan. Ainsi, si cette approche permet d'augmenter la longueur du dispositif pour diminuer sa limite de détection, elle reste sensible aux variations en longueurs d'ondes et limite donc ses performances pour l'analyse spectrophotométrique.

IV.1.2.3 Pertes par courbure dans guide à nanocanal avec réservoirs

La seconde stratégie que nous proposons ici consiste à confiner le champ dans le guide d'ondes en ajoutant, de chaque côté du guide, des réservoirs de fluide d'indice de réfraction inférieur à celui du substrat, comme en Figure IV.10. La valeur critique du rayon de courbure sera donc réduite.

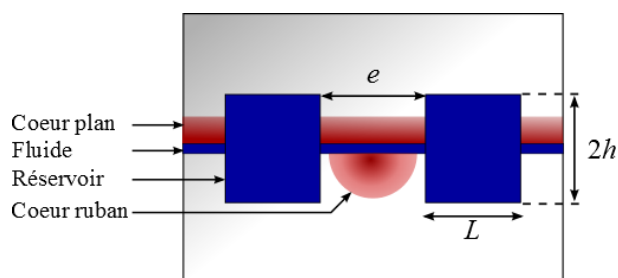


Figure IV.10 : Guide à nanocanal avec réservoirs.

Dans la mesure où l'augmentation de la longueur d'interaction a pour but la diminution de la limite de détection, il est raisonnable de ne considérer ici que des solutions aqueuses faiblement concentrées en analyte et donc d'indice de réfraction proche de celui de l'eau (1,33).

Cet indice inférieur à celui du substrat permet de diminuer la taille des PML en x , que nous fixons, après une étude de convergence, à 10 μm . Leur largeur en y reste à 2 μm , et l'on choisit

35 x 31 harmoniques. Les paramètres d'échanges sont les mêmes que précédemment et, sauf indication contraire, la longueur d'onde de travail est fixée à 800 nm.

Le couple {10 min ; 4 min} est considéré, et la largeur des réservoirs est fixée à $L = 10 \mu\text{m}$. Dans un premier temps la hauteur des réservoirs est de $2h = 2 \times 1 \mu\text{m}$ et leur écartement de $e = 10 \mu\text{m}$. Le facteur d'interaction entre le mode fondamental et le fluide contenu dans le nanocanal et les réservoirs est de 1,8 %, comme dans un guide à nanocanal seul (rappelons que la gravure est ici effectuée avant échange). Les pertes par courbures obtenues sont tracées en fonction du rayon en Figure IV.11.a. et b.

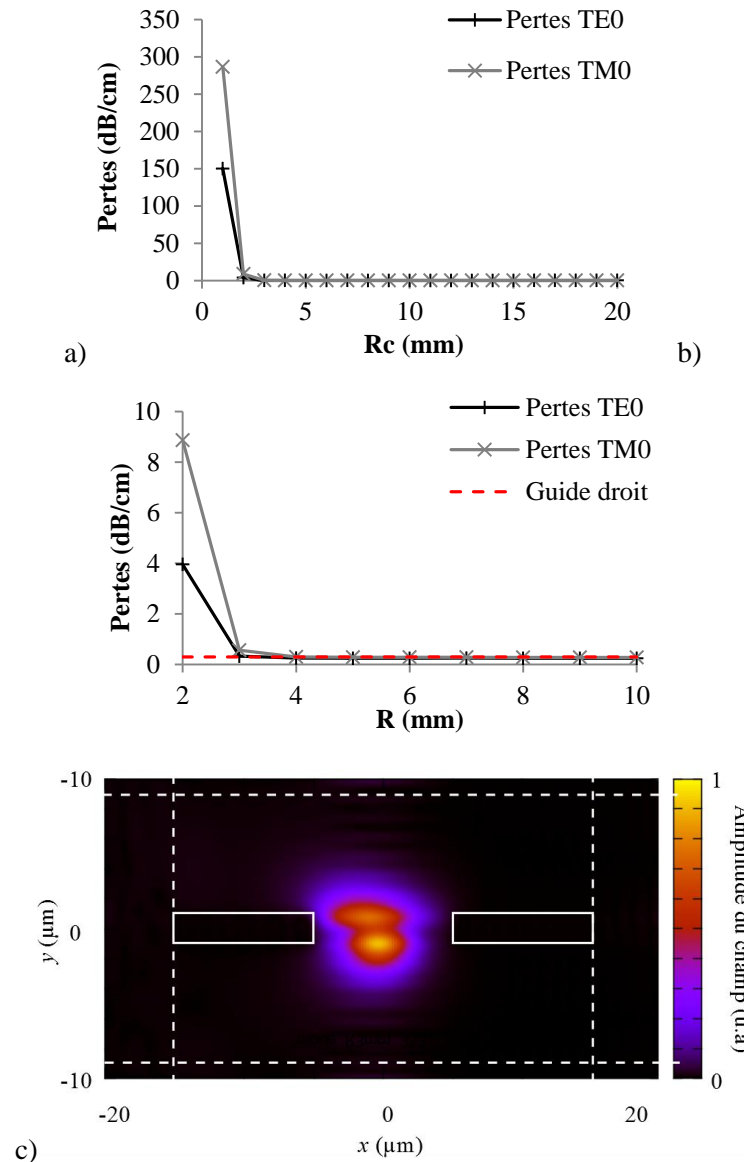


Figure IV.11 : Effet des réservoirs dans un guide à nanocanal : a) Pertes en fonction du rayon de courbure ($R = 1$ à 20 mm), b) agrandissement de la région d'intérêt ($R = 2$ à 10 mm). c) Distribution du champ pour un rayon de courbure de 3 mm . Les réservoirs sont représentés par des rectangles blancs et les limites des PML par des traits en pointillés.

Les pertes sont comparables à celles obtenues dans un guide droit à partir d'un rayon de 4 mm , et l'effet de confinement du champ par les réservoirs est visible sur la Figure IV.11.c : la fuite du

champ dans le cœur plan est bloquée par le réservoir de gauche. L'augmentation brutale pour un rayon de 1 mm s'explique par le « débordement » du champ au-dessus des réservoirs.

Afin d'éliminer ce phénomène, l'influence de la hauteur des réservoirs sur les pertes par courbure pour un rayon de 1 mm est étudiée et tracée en Figure IV.12. Une hauteur de $2h = 2 \times 5 \mu\text{m}$ suffit pour les négliger.

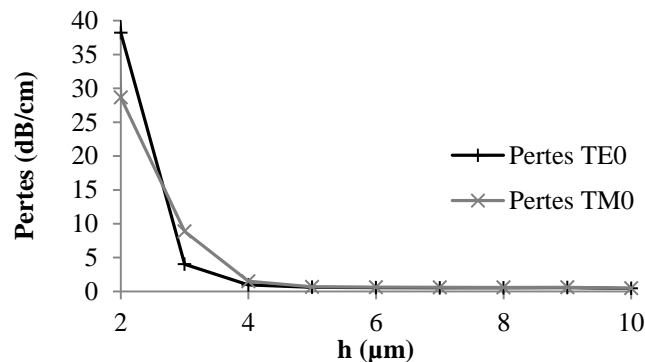


Figure IV.12 : Pertes par courbure en fonction de la hauteur d'un réservoir. Couple {10 min ; 4 min}, $R_c = 1 \text{ mm}$.

L'influence de l'écartement entre les réservoirs sur la forme du champ et les pertes a également été étudiée et est illustrée en Figure IV.13, pour une hauteur un rayon de courbure de 3 mm et une hauteur de réservoirs de $2h = 2 \times 1 \mu\text{m}$. On observe ici que plus les réservoirs sont écartés (Figure IV.13.c), moins le champ est confiné. Cependant, un écartement trop faible (Figure IV.13.a) induit une forte interaction du champ avec les réservoirs, le rendant plus sensible aux défauts technologiques comme la rugosité des surfaces, et augmentant donc les pertes par propagation. Un écartement intermédiaire de $10 \mu\text{m}$ est donc choisi (Figure IV.13.b) : la forme du champ est semblable à celle obtenue pour un écartement de $20 \mu\text{m}$ mais aboutit à des pertes négligeables. La modification du facteur d'interaction par l'écartement est négligeable (inférieure à 3 %).

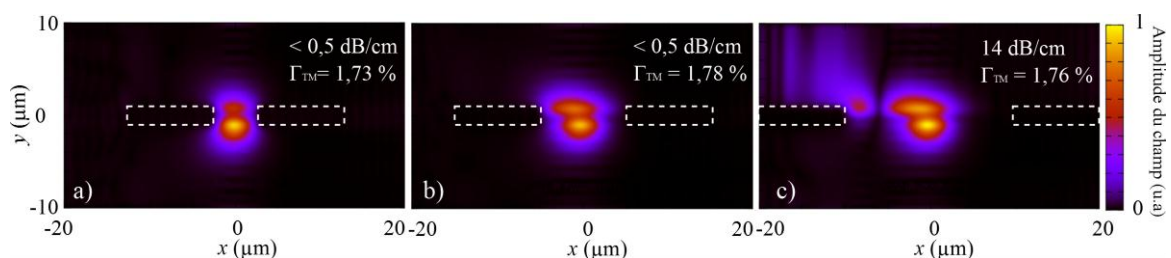


Figure IV.13 : Influence de l'écartement des réservoirs sur les pertes et la forme du champ, pour un rayon de courbure de 3 mm et des réservoirs de hauteur $2h = 2 \times 1 \mu\text{m}$. Ils sont représentés par des contours en pointillés blancs. a) Écartement de $5 \mu\text{m}$, b) écartement de $10 \mu\text{m}$, c) écartement de $20 \mu\text{m}$.

Une structure a donc été dimensionnée pour réduire les pertes par courbure dans un guide à nanocanal. Cette structure consiste à ajouter, de chaque côté du guide, des réservoirs microfluidiques qui confinent le champ au niveau du guide lorsque celui-ci est courbé. Une demi-hauteur de $5 \mu\text{m}$ suffit à confiner le champ même pour des rayons de courbure inférieurs au millimètre. On notera de plus que la présence de ces réservoirs permet de rapprocher les guides

adjacents à une dizaine de micromètres les uns des autres sans risquer un couplage entre ces guides. Ceci permet notamment de réaliser théoriquement dix fois plus de tours de spirale que pour des guides classiques nécessitant une centaine de micromètres de séparation. Ainsi, en considérant un rayon critique de 1 mm et un écartement entre deux guides adjacents de 10 μm , une longueur de 880 m peut être théoriquement atteinte en enroulant 2 x 2500 fois le guide, sans engendrer de pertes par courbure. En théorie, des concentrations de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ peuvent donc être détectées, sur des volumes de fluide de l'ordre du microlitre. Ces nombres sont bien sûr aberrants si l'on considère les pertes par propagation et les difficultés de collage, mais signifient que la courbure ne limite plus le dispositif.

Un second intérêt de l'ajout des réservoirs est la diminution de la dépendance des pertes par courbure à la longueur d'onde par rapport à un guide à nanocanal seul, comme on l'observe sur la Figure IV.14, pour des hauteurs de réservoirs de $2h = 2 \times 1 \mu\text{m}$ et $2h = 2 \times 5 \mu\text{m}$.

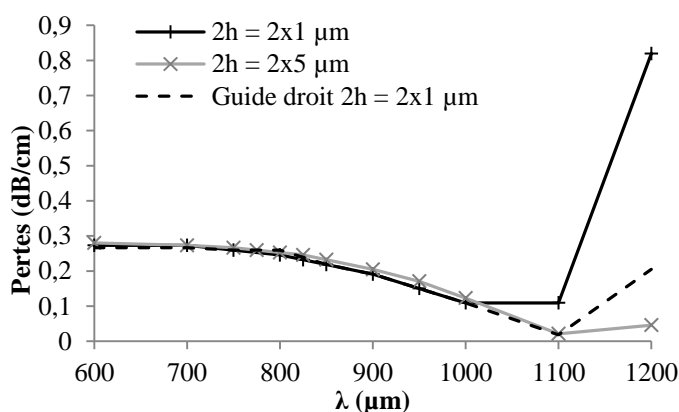


Figure IV.14 : Evolution des pertes avec la longueur d'onde dans un guide à nanocanal avec réservoirs de hauteurs $2h = 2 \times 1 \mu\text{m}$ et $2h = 2 \times 5 \mu\text{m}$. Couple {10 min; 4 min}. Courbes en trait plein : $R_c = 5 \text{ mm}$. Courbe en pointillés, guide droit et hauteur des réservoirs de $2h = 2 \times 1 \mu\text{m}$.

Nous constatons que non seulement les pertes n'augmentent pas avec la longueur d'onde mais qu'elles diminuent même. Afin de vérifier que ce comportement ne provient pas seulement du bruit de simulation, nous simulons un guide droit avec une hauteur de réservoirs de $2h = 2 \times 1 \mu\text{m}$ (en pointillés). Nous obtenons le même comportement, avec des pertes similaires (très légèrement inférieures). Le phénomène de diminution des pertes est donc compris dans le bruit de simulation et n'a pas de signification physique, mais confirme que les pertes sont effectivement négligeables sur une plage de longueurs d'ondes de 500 nm, autorisant des mesures de spectres larges. L'augmentation des pertes à des longueurs d'ondes supérieures à 1000 nm pour une hauteur de $2 \times 1 \mu\text{m}$ provient du débordement du champ au-dessus du réservoir. Cet effet est atténué pour des hauteurs plus importantes.

Enfin, outre ses qualités optiques, la structure proposée présente également des avantages microfluidiques. En effet, on cherche ici à atteindre la plus grande longueur possible. Or, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la vitesse d'écoulement dépend de la profondeur du canal

et est de l'ordre du centimètre par minute pour un canal de 100 nm. L'ajout de réservoirs d'une dizaine de micromètres de profondeur permet de multiplier par 10 cette vitesse. De plus, si un écoulement continu est mis en place, par aspiration par exemple, l'écartement faible – d'une dizaine de micromètres – entre les deux réservoirs permettra de remplacer rapidement le fluide par simple diffusion, évitant la mise en place d'une procédure de séchage.

Dans cette première sous-partie, une étude des pertes par courbure dans un guide à nanocanal a été effectuée. Il a notamment été démontré qu'une structure équilibrée telle qu'optimisée (en terme de coefficient d'interaction) au chapitre deux présente des pertes importantes et ne permet pas d'enrouler le guide sur plus d'une dizaine de centimètres. Une première stratégie permettant de diminuer ces pertes a été présentée et consiste à réaliser une structure non plus équilibrée mais telle que le cœur ruban est prépondérant devant le cœur plan. Un rayon de minimum de 6 mm peut être atteint avec une telle structure, aboutissant à une longueur théorique de 20 m, permettant de détecter des concentrations de l'ordre de la micro mole par litre. Les pertes dans cette structure sont cependant dépendantes de la longueur d'onde ce qui constitue une limite pour l'analyse spectrophotométrique. Une seconde structure a donc été dimensionnée en ajoutant des réservoirs de fluide, d'indice de réfraction faible, de chaque côté du guide à nanocanal, afin de bloquer le champ au niveau du guide. Il a été démontré que cette structure permet d'obtenir, en optimisant la hauteur et l'écartement de ces réservoirs, des rayons de courbures minimum de l'ordre du millimètre, avec une faible dépendance à la longueur d'onde. Il est donc théoriquement possible d'enrouler un guide à nanocanal et réservoirs sur une longueur de 880 m et de détecter des concentrations de l'ordre de la dizaine de nano moles par litre sur des spectres larges et de faibles volumes de fluide (microlitre). Cela répond par l'affirmative à la première question posée en introduction.

Afin de répondre à la seconde question – à savoir est-il possible de fabriquer une telle structure et si oui, quelles sont les pertes d'origine technologique en résultant ? – des masques de lithographie ont été fabriqués pour la réalisation de tests préliminaires sur des guides à nanocanal et réservoirs courbes. Un premier procédé de fabrication de ces guides est présenté au paragraphe suivant.

IV.1.3 Réalisation de guides courbes à nanocanal et réservoirs

De même que pour les guides droits présentés au chapitre précédent, deux gaufres de verre sont utilisées, comme sur la Figure IV.15. La première contient les guides rubans, la seconde les guides plans et les nanocanaux. De plus, sur chaque gaufre, des réservoirs microfluidiques sont ajoutés. Les dimensions d'intérêt sont ici micrométriques et les deux gaufres doivent être alignées avec précision avant collage.

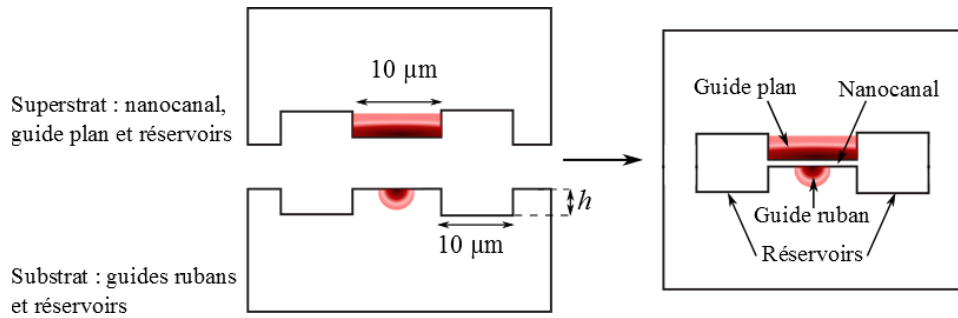


Figure IV.15 : La réalisation d'un guide à nanocanal et réservoirs nécessite deux gaufres de verre. La première (substrat) contient les guides rubans, la seconde (superstrat) les guides plans et nanocanaux. Des réservoirs sont ajoutés sur les deux gaufres qui doivent être alignées.

IV.1.3.1 Substrat : guides rubans et réservoirs

Les guides rubans sont réalisés selon le procédé classique de l'échange d'ions, déjà présenté au chapitre 1. Le masque de photolithographie supporte 3 séries de motifs de largeur 1, 2 et 3 μm . Chaque série contient des guides droits et des guides en « serpentins » de rayons de 2 à 10 mm, et de longueurs courbées de 1, 2 et 3 cm. La longueur d'une courbure, telle que représentée entre les points A et B sur la Figure IV.16, est de 5 mm. Les guides sont espacés de 125 μm au minimum.

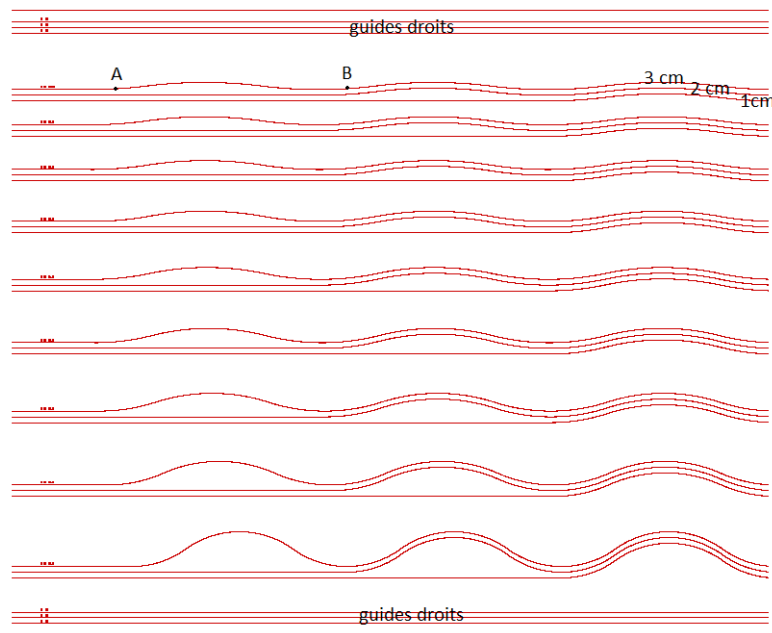


Figure IV.16 : Série de guides droits et en serpentins pour l'étude de guides à nanocanal courbes.

Une fois les guides optiques réalisés, des canaux microfluidiques sont fabriqués. Le masque de photolithographie contient des motifs semblables à ceux de la Figure IV.16. Chaque guide optique est alors entouré de deux réservoirs de 10 μm de largeur, écartés de 10 μm . Les microcanaux sont légèrement plus courts que les guides, de façon à obtenir des réservoirs non débouchants après polissage.

Le procédé de fabrication complet est illustré en Figure IV.17. Le substrat est nettoyé à l'aide de dégraissant (1) puis un masque d'alumine d'épaisseur 80 à 120 nm est déposé (2). Les motifs du

masque de la Figure IV.16 sont gravés dans l'alumine par lithographie et gravure humide (3). Après thermalisation, l'échange d'ions a lieu, à une température de 353°C dans un bain de sels nitrates sodium (20 % molaire) / argent (80 % molaire). Avant et après retrait du masque (5), le substrat est plongé pendant respectivement 1h et 1 nuit dans un bain de nitrate de fer pour élimination d'éventuels agrégats d'argent métallique. Il est à nouveau nettoyé et un masque d'alumine d'épaisseur 120 nm est déposé par pulvérisation cathodique (6). Une étape de photolithographie permet d'aligner les motifs des réservoirs avec les guides d'ondes et de les graver dans l'alumine (7). Les canaux sont gravés dans le verre par gravure sèche par plasma, puis le masque d'alumine est éliminé par gravure humide.

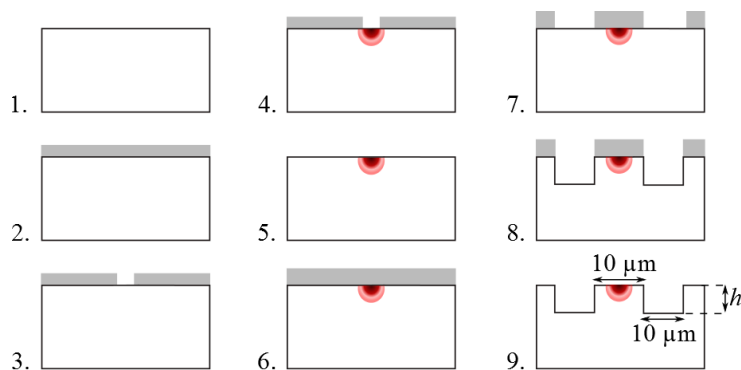


Figure IV.17 : Procédé de fabrication des guides rubans et réservoirs microfluidiques.

IV.1.3.2 Superstrat : nanocanal, cœur plan et réservoirs

Le masque de lithographie des nanocanaux contient des motifs similaires à ceux de la Figure IV.16, de largeur 30 μm et légèrement plus courts que les guides optiques de façon à ce qu'ils soient totalement encapsulés. Le procédé de fabrication des nanocanaux, guides plans et réservoirs associés est illustré Figure IV.18

Le substrat est d'abord nettoyé à l'aide de dégraissant (1) puis une couche d'alumine de 80 à 120 nm est déposée par pulvérisation cathodique (2) et ouverte par photolithographie et gravure humide (3). Des motifs similaires à ceux présentés en Figure IV.16 et de 30 μm de largeur. Les nanocanaux de 100 nm de profondeur sont fabriqués par gravure sèche par plasma (4). L'échange d'ions est alors effectué (5) pour réaliser le cœur plan. Avant et après l'élimination du masque, le substrat est plongé dans un bain de nitrate de fer pour 1 h et 1 nuit respectivement. Une fois le substrat nettoyé, une seconde couche d'alumine épaisse de 120 nm est déposée (6). Les motifs des réservoirs contenus sur le masque de photolithographie sont alignés avec les nanocanaux à l'aide de croix d'alignement, et gravés dans la couche d'alumine (7). Une gravure sèche par plasma permet de fabriquer les microcanaux (8) et le masque est éliminé (9). La largeur de 30 μm des nanocanaux est réduite à 10 μm une fois les réservoirs ajoutés.

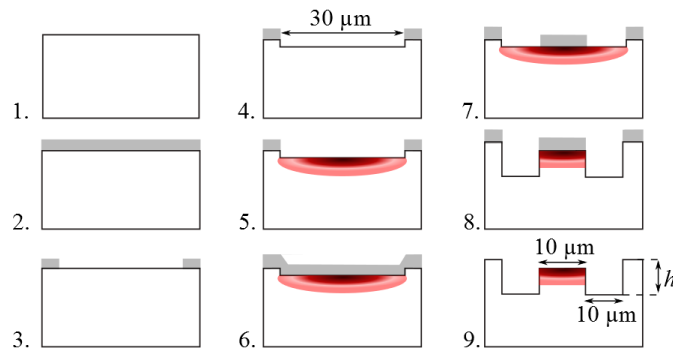


Figure IV.18 : Procédé de fabrication des guides plans et nanocanaux, et des réservoirs microfluidiques associés.

Les guides plans, nanocanaux et microcanaux sont plus courts que les guides ruban, afin de faciliter le polissage et l'injection de fluide lors d'une mesure. Des accès microfluidiques doivent donc être fabriqués perpendiculairement aux guides soit par sciage diamant, soit par gravure sèche par plasma en même temps que les microcanaux.

IV.1.3.3 Alignement et collage moléculaire

La dernière étape du procédé de fabrication de guides avec réservoir est le collage des deux substrats. Il s'agit ici d'aligner au micron près leurs motifs puis de les coller selon le procédé présenté au chapitre 3 sans les décaler. Une machine d'alignement est disponible au laboratoire mais adaptée à des substrats de 4 pouces. Nous l'avons donc adaptée à nos besoins en réalisant un support (Figure IV.19) à l'aide d'un substrat de BF33® de 4 pouces et de 700 μm d'épaisseur (3). Des plots en résine thermoformable (4) sont collés sur le support de façon à pouvoir contenir le substrat (2) à coller. Ces plots sont polis afin de ne pas dépasser la hauteur d'un substrat ($(1,1 \pm 0,05)$ mm). Des trous sont percés dans le support (1) pour que le substrat puisse être tenu par le vide de la machine.

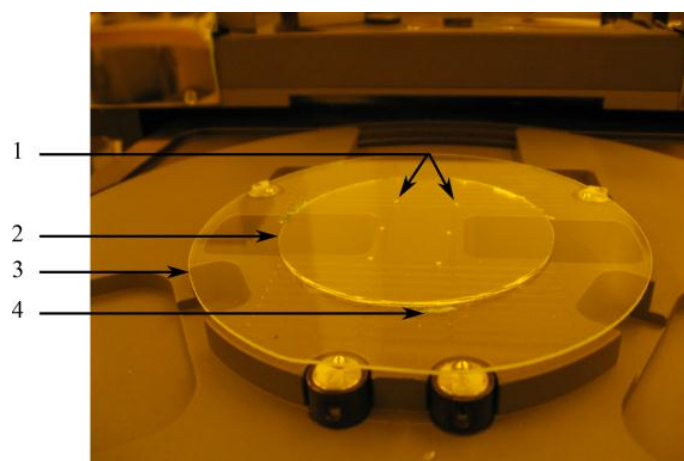


Figure IV.19 : Adaptation du support d'alignement. Le substrat (2) est maintenu par des plots de résine thermoformable (4) collés sur un verre Borofloat® de 4 pouces (3) et aspiré par le vide de la machine par l'intermédiaire de trous (1) percés dans ce même verre.

La procédure d'alignement est illustrée en Figure IV.20. La première gaufre, nettoyée puis activée par frottement ou plasma O_2 , est introduite dans la machine, face à coller vers le bas (a). Cette

face étant activée, elle risque de se coller sur le support en verre. Un cercle de scotch électrostatique est donc collé entre les plots pour cette étape. Après introduction, la gaufre est aspirée et tenue par le vide sur un second porte substrat A sur la partie (b) de la figure. Le scotch est retiré et la seconde gaufre est introduite, face à coller vers le haut (b). Des caméras situées sous le porte substrat d'introduction permettent d'effectuer l'alignement. Les gaufres sont alors mises en contact. Il faut finalement extraire l'ensemble de la machine, par le porte substrat A et faire se propager l'onde de contact, sans modifier l'alignement.

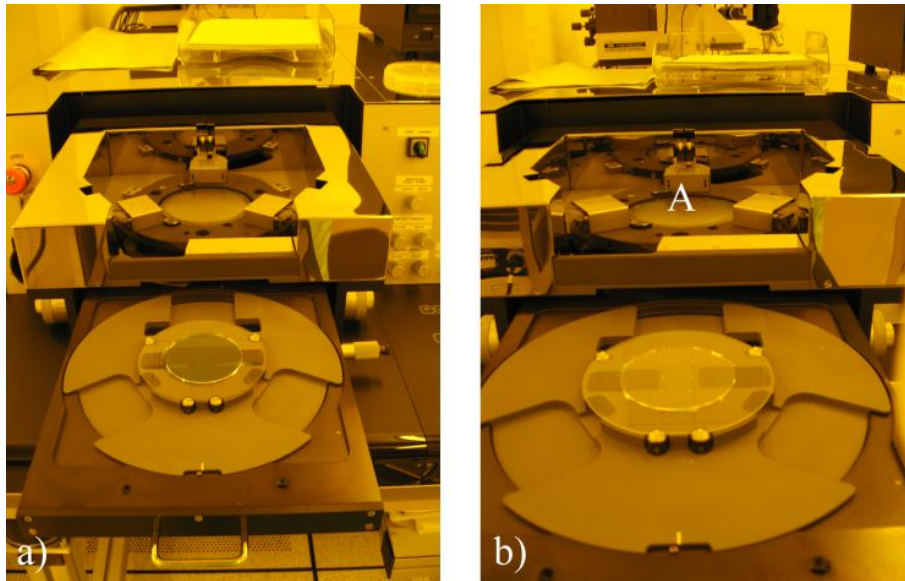


Figure IV.20 : Mise en place des substrats à coller dans la machine d'alignement : a) Le premier substrat est introduit face à coller vers le bas. Cette face étant activée, un cercle de scotch électrostatique est préalablement déposé sur le porte substrat pour éviter tout collage intempestif. b) Le premier substrat est maintenant maintenu par le support A par aspiration et le second est introduit face à coller vers le haut. Il n'y a alors plus de risque de collage du substrat sur le porte substrat et le scotch électrostatique est enlevé. L'alignement se fait par des caméras situées sous l'ensemble.

Cette procédure a fait l'objet de nombreux tests afin de vérifier la possibilité d'un collage avec alignement. Des guides droits ont ainsi été alignés (sans croix d'alignement) comme en atteste la Figure IV.21. L'image a) montre un exemple de collage de guides de largeur $1\ \mu\text{m}$ désalignés et l'image b) montre au contraire un bon alignement des guides. La procédure a donc été validée et utilisée pour la fabrication de guides à nanocanal avec réservoirs.

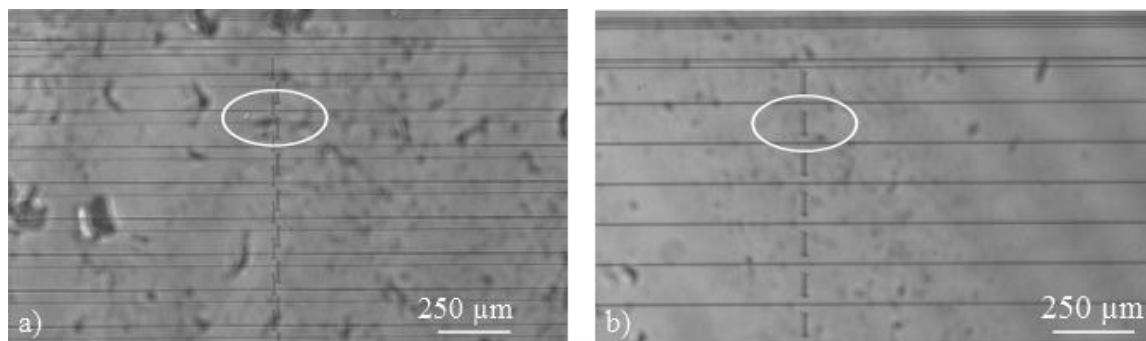


Figure IV.21 : Alignement des guides droits de largeur $1\ \mu\text{m}$. a) exemple de guides désalignés. b) Preuve de la possibilité de l'alignement et du collage de guides d'ondes.

La surface collée est cette fois beaucoup plus importante que la surface contenant des canaux micro ou nano fluidiques. De plus, les surfaces en contact ne contiennent pas de précipités d'argent, les guides plans étant fabriqués uniquement au niveau des nanocanaux. Enfin, les canaux ne sont pas débouchants, ce qui limite l'introduction de défauts et d'eau dans les canaux lors du polissage. Ainsi, le polissage des bords de l'échantillon, une activation mécanique et un recuit de 35h à 150°C classiques permettent d'obtenir une force de collage suffisante pour les étapes de découpe et de polissage. Une photo de l'entrée du dispositif final est présentée en Figure IV.22.a et montre la succession des structures : d'abord les guides rubans dans lesquels la lumière est injectée puis les réservoirs microfluidiques et enfin les nanocanaux et guides plans. La Figure IV.22.b présente des photographies en plongée et un schéma du dispositif vu de face. La hauteur $2h$ des réservoirs est de $(1,4 \pm 0,06) \mu\text{m}$.

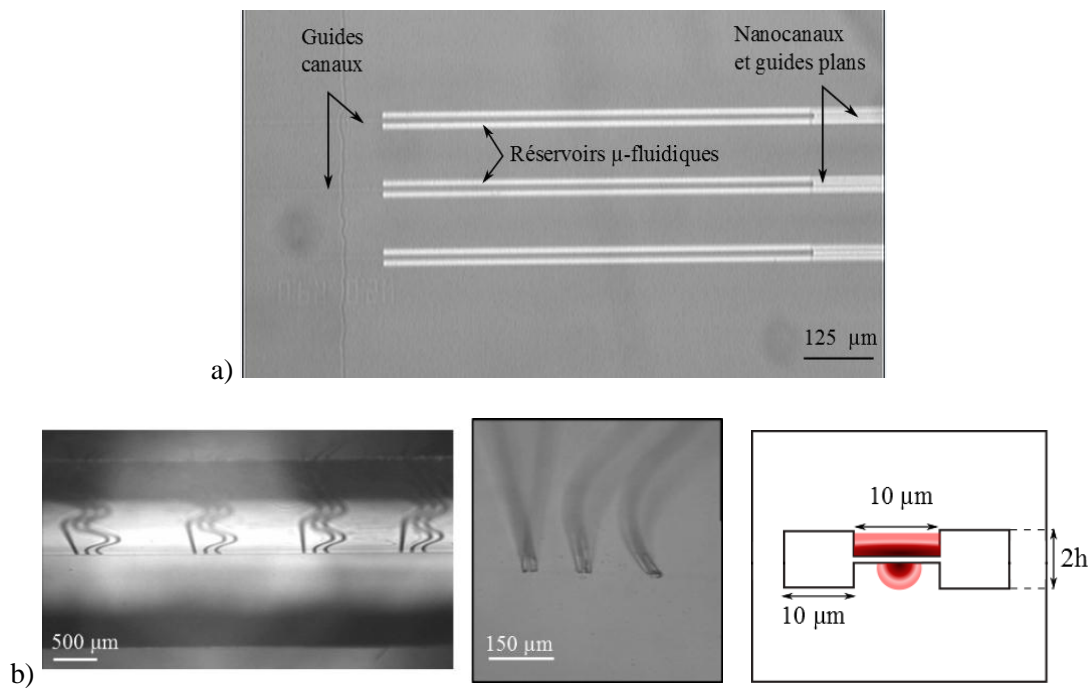


Figure IV.22 : Dispositif final, après alignement et collage. a) Photographie vue de dessus de l'entrée du dispositif. La succession des structures optiques et fluidiques est bien visible. b) Photographies en plongée et schéma du dispositif vu de face. Les structures en serpentins permettent l'étude des pertes par courbure dans un guide à nanocanal avec réservoirs.

Nous concluons sur la faisabilité de fabrication de guides à nanocanal et réservoirs droits et courbes. La sous-partie suivante présente des tests préliminaires sur l'écoulement et la propagation d'une onde électromagnétique. Ces tests ont pour but la compréhension des différentes sources de pertes dans la structure et les améliorations technologiques à apporter en vue de la réalisation d'un guide à nanocanal enroulé de longueur maximale.

IV.1.4 Caractérisation de guides courbes à nanocanal et réservoirs

IV.1.4.1 Ecoulement

L'écoulement dans les guides à nanocanal et réservoirs a tout d'abord été étudié. Deux dispositifs ont été fabriqués avec des accès microfluidiques différents, comme montré en Figure IV.23. Sur le premier dispositif (a), un trait de scie perpendiculaire aux guides et canaux permet d'introduire le fluide et de l'amener aux réservoirs. A l'origine, deux traits de scie étaient présents de chaque côté du dispositif, mais leur rugosité entraînait trop de pertes et l'échantillon a été redécoupé et poli. Une solution aqueuse a été introduite avec succès, mais les nano-canaux se sont retrouvés bouchés par le lubrifiant utilisé lors de la découpe et l'étude n'a pu être poussée.

Dans le second dispositif (b), des canaux sont gravés par gravure sèche en même temps que les réservoirs du substrat. Le but est ici d'obtenir une plus faible rugosité de surface qu'avec des traits de scie et donc moins de pertes. Les microcanaux en résultant ne font que 700 nm de profondeur et 1 mm de largeur. Le volume est cependant suffisant pour alimenter tous les réservoirs et nanocanaux. Afin d'introduire un fluide, des trous sont percés dans le substrat. La tension superficielle dans les canaux d'accès est telle que de l'eau ne peut pas être introduite dans les trous. Ce phénomène pourra être éliminé en gravant des accès plus profonds. De l'éthanol est utilisé pour la suite des tests.

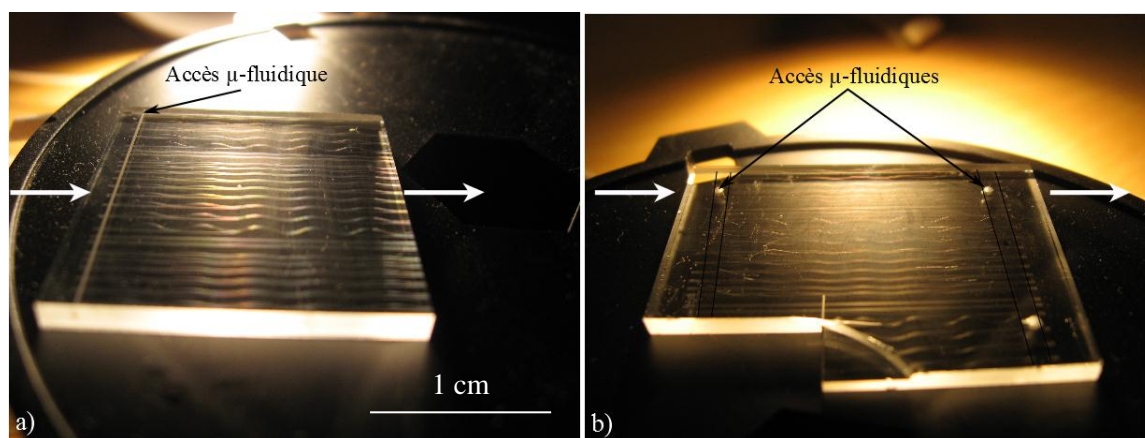


Figure IV.23 : Deux types d'accès microfluidiques : a) un trait de scie est creusé dans le substrat (contenant guides plans et nanocanaux) et le fluide est introduit par le bord de l'échantillon, b) Des microcanaux sont creusés par gravure sèche par plasma et des trous percés sur le substrat permettent l'introduction du fluide. Les flèches blanches indiquent le sens d'injection et de récupération de la lumière dans les guides d'ondes.

De l'éthanol est donc introduit par les accès microfluidiques dans les réservoirs et nanocanaux. Le remplissage se fait par capillarité en quelques minutes. Il est intéressant de remarquer (voir Figure IV.24) que les nanocanaux sont remplis avant les réservoirs microfluidiques. Sur l'image, les canaux vides sont clairs ; remplis, ils sont de la couleur du substrat.

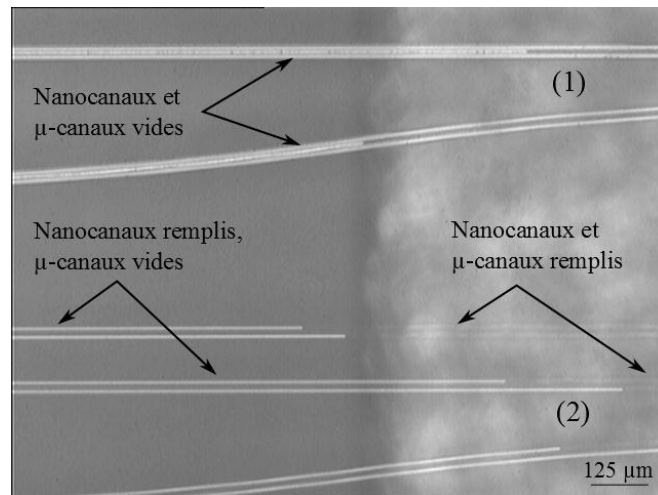


Figure IV.24 : Ecoulement dans un guide à nanocanal avec réservoirs. Les canaux clairs sont vides. Les nanocanaux se remplissent (phase 1) avant les microcanaux (phase 2).

Si l'écoulement dans les réservoirs, ouverts à leurs deux extrémités, peut être décrit par la loi de Washburn (équation (3.2) du paragraphe III.1.3), il n'en est pas de même pour l'écoulement dans le nanocanal. En effet, les nanocanaux sont ouverts sur toute leur longueur, en raison de la présence des réservoirs.

La chute de pression au niveau du ménisque du front air/liquide est beaucoup plus importante dans le nanocanal que dans le microcanal (loi de Laplace). Il s'ensuit un écoulement (selon Poiseuille) dans le sens du front au niveau du microcanal au front du nanocanal, qui conduit à une progression dans le nanocanal plus rapide que dans le microcanal. Pour la même raison, une fois remplis, les réservoirs se vident plus vite que les nanocanaux et permettent à ceux-ci de sécher plus rapidement qu'en leur absence.

IV.1.4.2 Première analyse qualitative des pertes d'origine technologiques

Une diode laser de la marque Eagle Yard Photonics présentant un pic à 794,7 nm et une puissance de 40 mW est utilisée pour ces premiers tests. Nous avons tout d'abord vérifié la propagation d'un mode guidé dans les guides courbes à l'aide du banc de caractérisation du profil modal (Figure III.17 partie III.3.1.1).

La lumière est couplée dans les guides d'ondes d'entrée et de sortie, mais la puissance rayonnée en sortie du dispositif est plus importante que la puissance guidée. Une diode laser plus puissante (100 mW) à 980 nm est donc été utilisée. La lumière guidée est mesurée et des pertes d'insertion de $(32,6 \pm 0,3)$ dB sont déterminées dans les guides droits. Les pertes dans les guides courbes n'ont pu être déterminées : de même que précédemment, la puissance rayonnée est plus importante que la puissance guidée. Aucune analyse quantitative ne peut donc être effectuée. Les photographies de la Figure IV.25 permettent cependant une première analyse qualitative.

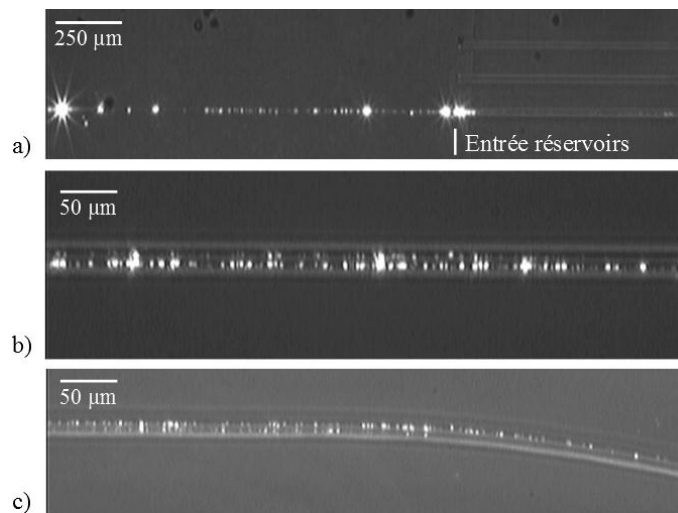


Figure IV.25 : Origines des pertes dans un guide à nanocanal et réservoirs courbe. a) Pertes technologiques dans un guide droit, dues aux précipités d'argent. b) Pertes technologiques dues à la rugosité des réservoirs. c) Déplacement du champ vers les réservoirs du côté de la courbure (rayon de 3 mm). La longueur d'onde est de 980 nm et la puissance injectée de 100 mW.

Une première origine des pertes par propagation (a) est la présence de précipités d'argent au niveau du guide d'ondes, provoquant une diffraction de la lumière. Leur nombre important peut être dû à la libération d'eau lors de l'étape de fracturation lente durant le collage. De plus, la discontinuité induite par l'entrée des réservoirs génère une diffraction supplémentaire. Un moyen de réduire cette dernière serait de faire arriver progressivement les réservoirs. Ceux-ci induisent de plus d'autres pertes d'origine technologique : leur rugosité diffracte la lumière se propageant dans les guides (b). Outre une réduction de cette rugosité, l'espacement des réservoirs devra être étudié afin de limiter ces pertes.

L'effet de blocage du champ par les réservoirs pour un rayon de courbure de 3 mm est observé sur la Figure IV.25.c : des pertes sont d'abord visibles des deux côtés du guide puis lors du virage se répartissent uniquement sur le réservoir du haut : la lumière est donc plaquée sur celui-ci. Les pertes d'origine technologique en résultant sont cependant augmentées.

Cette étude valide la possibilité d'écoulement d'un fluide et de propagation d'un mode guidé dans un guide à nanocanal et réservoirs. En outre, si les pertes par propagation, d'origine technologique, sont encore trop importantes pour réaliser une étude quantitative, plusieurs améliorations du procédé de fabrication pourront être testées.

IV.1.4.3 Optimisations technologiques

Pour ce premier dispositif, nous avons choisi de fabriquer les réservoirs par gravure sèche par plasma. Ce choix était motivé par des raisons de temps et de coût : l'utilisation d'un masque d'alumine permettait de fabriquer en même temps les masques des substrats ayant déjà subi les premières étapes du procédé (guide canaux ou guides plans et nanocanaux), et ceux de substrats vierges utilisés ultérieurement.

Une gravure sèche classique n'est cependant pas suffisante pour fabriquer des réservoirs plus profonds et donc plus efficaces pour le confinement. Une gravure humide pourra donc être envisagée, après optimisation du procédé. En raison de son isotropie, des réservoirs de hauteur inférieure à 5 μm pourront être fabriqués à l'aide du masque de lithographie utilisé jusqu'ici. Des hauteurs plus importantes requièrent un espacement entre les réservoirs plus important pour ne pas risquer de détériorer le guide.

L'IMEP-LAHC a récemment fait l'acquisition d'une machine de RIE-ICP. Selon la littérature, des profondeurs de 10 μm peuvent être atteintes, de manière anisotrope. Ce procédé pourra donc être utilisé avec le masque disponible. De plus, la RIE ICP permet de diminuer les défauts de gravure engendrés par la formation de composés non volatiles, et donc la rugosité des bords des canaux, diminuant de fait les pertes par propagation dans la structure. Il sera également envisageable de réaliser une étape supplémentaire de gravure humide rapide après une gravure sèche pour limiter la rugosité.

La diminution des pertes par propagation pourra également être atteinte en limitant le nombre de précipités d'argent dans les guides à nanocanal, par exemple en réalisant un « flash ». Cette technique consiste à plonger le substrat dans un bain de sels sodium, directement après échange et pendant quelques secondes, afin d'enterrer les guides juste en dessous de la surface. La formation de précipités en surface, lors de l'étape de fracture lente du collage notamment, s'en trouvera réduite.

IV.1.4.4 Réalisation d'un guide spirale à nanocanal et réservoirs

Une fois les pertes d'origine technologique minimisées et les pertes par courbures déterminées, un dispositif en spirale pourra être réalisé, avec une longueur optimale. Un masque a été dessiné de façon à pouvoir régler le rayon de courbure minimum, le nombre de tours de spirale et les écartements. Il est présenté en Figure IV.26. Deux spirales sont dessinées afin de mesurer simultanément le blanc (référence) et la solution à traiter (mesure). Cela implique bien sûr de contrôler les pertes technologiques pour qu'elles soient similaires sur les deux spirales. Les disques bleus aux extrémités des microcanaux font office d'accès microfluidiques. Si les réservoirs ne sont pas suffisamment profonds, la tension superficielle sera trop importante pour y injecter une solution aqueuse. Afin de remédier à ce problème, des traits de scie pourront être tracés sur les bords extérieurs des réservoirs, et ne couperont pas les guides.

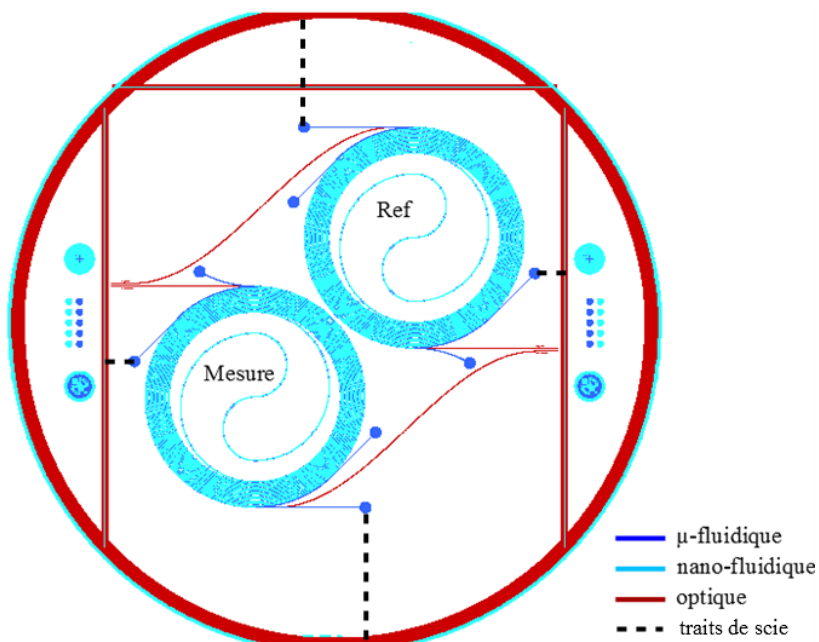


Figure IV.26 : Masque spirale pour analyse spectrophotométrique.

La limite de détection maximale atteignable avec les sources et détecteurs disponibles pourra alors être déterminée.

La première partie de ce chapitre de perspectives nous permet d'ouvrir le travail de thèse sur plusieurs points :

- Les pertes par courbure dans un guide à nanocanal équilibré tel qu'optimisé au chapitre 2 et réalisé dans le chapitre 3 sont importantes en raison d'une fuite du champ dans le cœur plan et ne permettent pas d'enrouler le guide de manière significative. Une structure limitant ces pertes doit donc être conçue pour augmenter la longueur de guide et ainsi améliorer la limite de détection du capteur.
- L'utilisation d'un guide à nanocanal déséquilibré pour lequel l'essentiel du champ se propage dans le cœur ruban permet de rendre ces pertes par courbures négligeables à partir d'un rayon de courbure de 6 mm et d'atteindre une longueur d'enroulement théorique d'une vingtaine de mètres et de détecter (théoriquement toujours) des concentrations en néodyme de l'ordre de la μ mole par litre. Cependant, cela implique une diminution du facteur d'interaction et la structure reste limitée d'un point de vue spectrométrique car les pertes dépendent de la longueur d'onde.
- Une seconde approche a été proposée et consiste à ajouter des réservoirs microfluidiques de chaque côté d'un guide à nanocanal équilibré. Ces réservoirs contiennent le fluide à analyser, d'indice de réfraction inférieur à celui du substrat. Le champ est ainsi bloqué au niveau du guide, même pour des rayons de courbure de l'ordre du millimètre et des longueurs de spirale de plusieurs centaines de mètres peuvent être atteintes

théoriquement, aboutissant à une détection de concentrations en néodyme de l'ordre de la dizaine de nano-moles par litre, pour des volumes de l'ordre du microlitre.

- La faisabilité de réalisation technologique d'un tel guide à nanocanal et réservoirs a été démontrée, notamment en adaptant une machine d'alignement de gaufres aux besoins de l'étude.
- Des tests ont montré que les pertes d'origine technologique, limitant la longueur atteignable et donc la limite de détection sont importantes mais peuvent être réduites par une optimisation du procédé de fabrication.

Nous concluons cette étude sur le potentiel de développement des guides à nanocanal et réservoirs pour l'amélioration des performances du dispositif pour l'analyse spectrophotométrique.

Cependant, ce développement doit s'accompagner d'une démonstration de la faisabilité de mesures de cations radioactifs en milieu nucléaire. La transposition de méthodes d'analyse en actif est en effet une discipline à part entière. La seconde partie de ce chapitre présente une étude préliminaire visant à répondre aux questions suivantes :

- Quelles sont les améliorations à apporter au dispositif et à la chaîne de mesure pour réaliser des mesures en actif ?
- Quelles sont les limitations intrinsèques qui restreindront les utilisations possibles du dispositif : tenue du verre et des guides d'ondes aux radiations et aux solutions acides, chimie des solutions ou encore dimensions du dispositif.

IV.2 PREMIERS PAS VERS UNE ANALYSE SUR SITE NUCLEAIRE

IV.2.1 Premiers tests de mesure sous sorbonne

Afin de faciliter les mesures en milieu actif, nous avons décidé de travailler avec de l'uranium, seul actinide à pouvoir être utilisé sous sorbonne. Comme on l'observe en Figure IV.27, il présente, sous sa valence IV, un pic d'absorption autour de 1080 nm, dans la gamme de longueurs d'ondes préférentielle de nos capteurs.

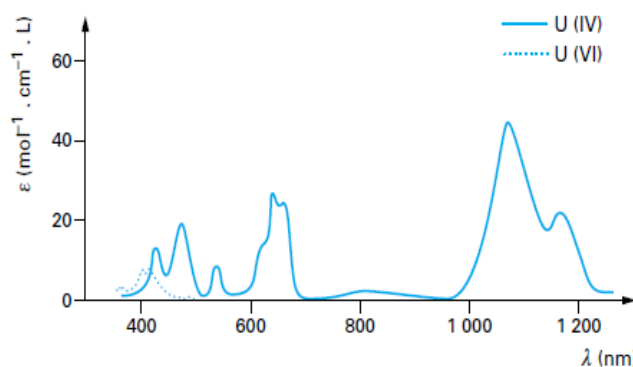


Figure IV.27 : Spectre de l'Uranium en milieu nitrique 1 mol.L⁻¹. D'après [14].

Ces premiers tests, réalisés au laboratoire L20 du bâtiment ATALANTE au CEA Marcoule, n'ont pas pour objectif de qualifier le fonctionnement du capteur en laboratoire nucléarisé mais de faire l'inventaire en configuration réelle des étapes ultérieures à mettre en œuvre en vue de cette qualification. Les objectifs principaux de ces tests préliminaires sont les suivants :

- La définition des conditions nécessaires au fonctionnement du capteur à guides à nanocanal dans un espace confiné dédié à l'analyse chimique, en sortant du contexte favorable d'un laboratoire d'optique intégrée et délocalisant les mesures sous sorbonne,
- La compréhension et la maîtrise des mesures,
- La hiérarchisation des difficultés identifiées : mesures en milieu très acide (HNO_3 1 mol.L⁻¹ typiquement), solution chargée et viscosité, contamination, ou encore robustesse de la mise en boîtier du dispositif.

IV.2.1.1 Préparation du dispositif

Le banc d'analyse spectrale (Figure III.20 partie III.4.2.1) utilisé pour les mesures en laboratoire d'optique intégrée contient des éléments de précision (micro-positionneurs, objectif ou encore caméra) qui ne peuvent être mis en contact avec les solutions acides d'uranium pour des raisons de corrosion et de contamination radioactive. Comme nous l'avons évoqué au premier chapitre, un intérêt des mesures spectrophotométriques est la possibilité de déporter la mesure à l'aide de fibres optiques. Ainsi, seule la puce de verre, devant être en contact avec l'échantillon liquide, sera confinée. Pour ces premiers tests, le confinement se limite à des mesures sous sorbonne. Néanmoins, il devra par la suite évoluer pour être transposable à la boîte à gant puis à la cellule blindée.

Des fibres d'injection de la puissance de la source et de récupération du signal de sortie sont donc collées au dispositif et un support microfluidique est réalisé, comme l'illustre la Figure IV.28. Une fibre monomode SM 780 (1) est collée, à l'aide d'une férule d'1 millimètre de diamètre et de colle UV (OG-142-87 de la marque EPO-TEK®), à l'entrée du dispositif, pour l'injection de la lumière d'une source dans un guide à nanocanal (3). Une seconde fibre monomode SM 780 (5) est collée à la sortie de ce même guide, pour récupération de la lumière et analyse spectrale. La férule de récupération présente un diamètre plus grand (3 mm) que la hauteur du dispositif (2,2 mm). Pour éviter de la contraindre, la puce est collée sur une lame de microscope, à l'aide de la même colle UV, en laissant dépasser la férule. Le fluide est amené dans le nanocanal par l'intermédiaire de trous dans le dispositif, à l'aide de capillaires (2 et 4) fixés par des plaques de plastique vissées. L'introduction et la récupération du fluide se font par aspiration continue à l'aide d'une pompe à vide et le fluide usé est récupéré dans une bouteille de 250 mL.

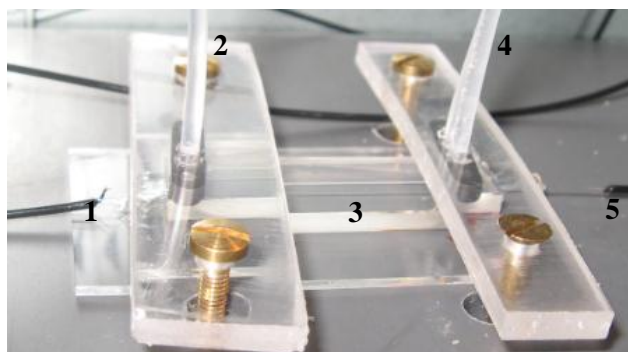


Figure IV.28 : Dispositif avec fibres collées et support micro-fluidique, pour une utilisation en environnement nucléaire. 1. Fibre d'injection (SM 780 nm), 2. injection du fluide (capillaire), 3. guide à nanocanal, 4. sortie du fluide (aspiration), 5. fibre de sortie (SM 780 nm).

Des mesures de blanc (solution aqueuse d'acide nitrique pH 2) sont effectuées afin de déterminer la limite de détection du dispositif avec fibres fixé sur le support microfluidique. Le nanocanal est rempli à l'aide du système d'aspiration, puis celui-ci est arrêté durant la mesure ; le canal est également vidé par aspiration. Cette procédure est répétée 10 fois. Le traitement des données est effectué selon la procédure présentée en partie III.4.3. On obtient $\alpha_{LdD,3} = (0,14 \pm 0,06) \text{ cm}^{-1}$, du même ordre de grandeur que la limite de détection sur le banc de test avec réalignement des fibres. Le collage des fibres à l'entrée et à la sortie du guide n'a donc pas amélioré la détection comme nous l'avions prévu au chapitre 3. Nous l'expliquons par une dérive introduite par le support microfluidique : les fixations en PVC introduisent des contraintes sur la colle UV maintenant les fibres et le dispositif sur la lame de microscope. Ces contraintes changent légèrement lors de l'allumage de la pompe, modifiant l'aspect de la courbe de manière aléatoire. Afin de vérifier cette hypothèse, le nanocanal est rempli puis 10 mesures sont effectuées sans rien toucher au montage. On trouve $\alpha_{LdD,4} = (5 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la valeur trouvée sur le banc de test dans les mêmes conditions.

Ainsi, si le collage des fibres permet d'améliorer la détection, le support microfluidique devra être travaillé afin d'éliminer les contraintes imposées à la puce optique et aux férules. Des supports commerciaux comme ceux de la marque Dolomite [40] pourront constituer une première base de travail.

En raison d'une détérioration de la puce testée jusqu'à présent, un second capteur est réalisé selon le même procédé de fabrication. Il est bimode à 800 nm (ce que nous expliquons par une étape de thermalisation légèrement plus longue), mais monomode à 1060 nm et peut donc être utilisé pour la mesure de l'uranium. Ses performances sont évaluées in-situ sur la chaîne de mesures délocalisée en actif.

IV.2.1.2 Produits chimiques et instrumentation

L'uranium (IV) est instable et s'oxyde rapidement en uranium (VI). Il est donc stabilisé à l'aide d'une solution d'hydrazine neutralisée en milieu acide (N_2H_5^+ , NO_3^-).

Une solution synthétique d'uranium IV de concentration $0,535 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu nitrique 1 mol.L^{-1} et contenant $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ d'hydrazine en sur-stœchiométrie constitue la solution de référence fournie par le laboratoire L20. Une succession de dilutions est réalisée au moyen d'une solution de blanc (acide nitrique 1 mol.L^{-1} + $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ hydrazine) afin d'obtenir une gamme de concentrations s'étalant à $0,1$ à $0,535 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une solution aqueuse à pH 2 et $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ d'hydrazine est également préparée pour déterminer l'influence éventuelle de cette espèce sur la mesure et vérifier le bon fonctionnement de la chaîne de mesure après transport et installation.

Pour obtenir un spectre d'absorption de l'uranium, une source large bande autour de 1080 nm est nécessaire. La source blanche halogène dont nous disposons présente une puissance faible ($< 100 \text{ } \mu\text{W}$) sur une bande spectrale de plusieurs centaines de nanomètres ce qui, en raison des pertes importantes dans le capteur ($> 30 \text{ dB}$), est insuffisant pour une mesure en sortie du dispositif. La source à super-continuum (LEUKOS SM20-OEM) est adaptée à des mesures autour de 1080 nm mais des tests préliminaires ont montré qu'en l'absence de filtres, elle détériorait la colle UV utilisée pour coller les fibres au dispositif. Aucune autre source large-bande dans la région d'intérêt n'étant disponible, nous utilisons donc une diode laser à 1060 nm, de largeur spectrale 1 nm, dans le but de tracer une courbe d'étalonnage, à défaut d'un spectre. Cette diode laser est alimentée par une alimentation ILX équipée d'un contrôleur de température. Dans les conditions de mesure ($I = 100 \text{ mA}$; $R_{\text{TEC}} = 9,993 \text{ k}\Omega$), le pic d'émission se situe à 1058,25 nm, longueur d'onde à laquelle le coefficient d'extinction molaire de l'uranium est de $40 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'analyseur HP est adapté à une mesure à ces longueurs d'ondes.

IV.2.1.3 Faisabilité de mesures de spectre de l'uranium IV sous sorbonne

Une image de l'ensemble du matériel mis en place dans la sorbonne et à côté est présenté Figure IV.29.

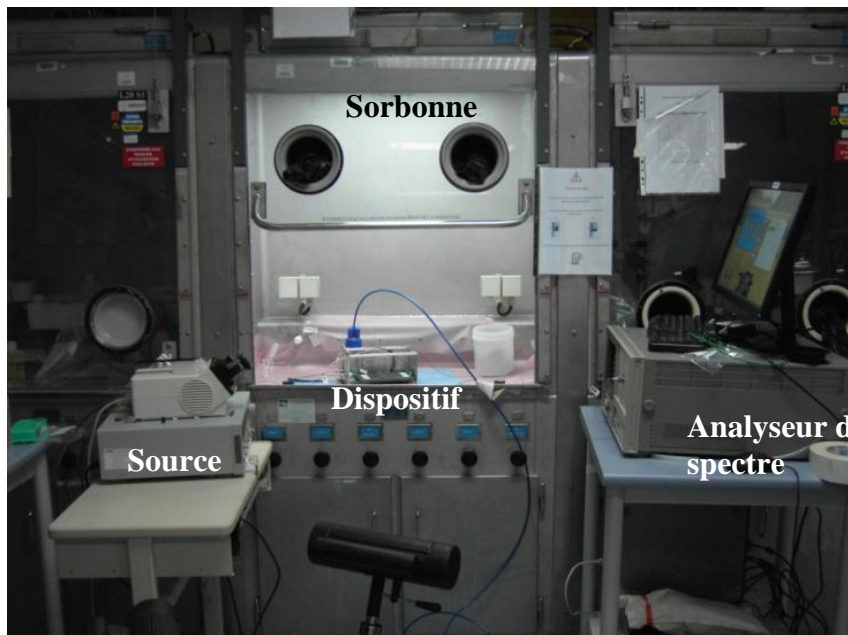


Figure IV.29: Ensemble du matériel disposé au laboratoire L20 du bâtiment ATALANTE.

Afin de vérifier la stabilité et la répétabilité des mesures, sans risquer de détériorer le dispositif avec une solution trop acide, les premiers tests sont réalisés avec des solutions d'acide nitrique pH 2.

Comme précisé plus haut, nous ne disposons pas d'une source large bande et n'avons donc qu'un point de mesure à 1058,25 nm. La seule information disponible est donc l'amplitude maximale du pic, qui se situe autour de 10 nW.

La mesure est très instable (variations d'amplitude d'un facteur 10), instabilités qui résultent d'une dérive du maintien de l'échantillon et des capillaires par le système mécanique {PVC + vis}. Ce support microfluidique perturbe plus la mesure optique qu'il ne facilite l'injection de fluide. Il est éliminé. Pour le reste des mesures, l'injection de fluide se fait par capillarité en déposant une goutte de fluide au niveau du trou d'accès (2), et une fois la mesure terminée, le nanocanal est séché en aspirant à l'aide d'un capillaire monté sur une ventouse (4), et d'une pompe à vide (voir Figure IV.30).

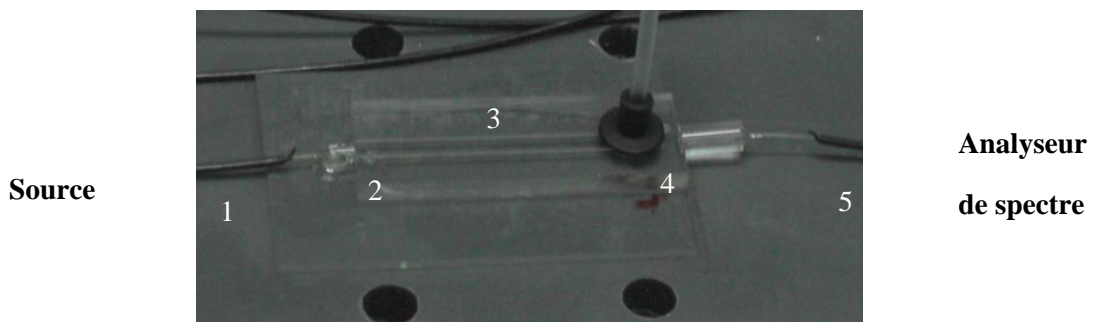


Figure IV.30 : Capteur à guide à nanocanal sans support microfluidique : 1. Fibre d'injection (SM 780), 2. Injection du fluide (goutte), 3. Guide à nanocanal, 4. Sortie du fluide (aspiration), 5. Fibre de sortie (SM 780).

Dans le but de déterminer les conditions limites pour l'observation d'une absorbance spécifique de l'uranium IV, 10 mesures de blanc (acide nitrique pH 2) sont effectuées. La résolution de l'analyseur de spectre est réglée à 20 nm afin de laisser passer une puissance aussi importante que possible, et avoir une sensibilité la plus grande possible. La résolution en longueur d'onde ne nous importe pas ici. Les mesures présentent une répétabilité faible, ne permettant pas de quantifier des concentrations inférieures à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution la plus concentrée ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) est donc mesurée. Cependant, l'absence d'une source large bande ne permet pas d'en tracer le spectre, dont dépend la compréhension plus fine de la mesure. Il est en particulier impossible de déterminer si une diminution de la puissance transmise provient effectivement de l'absorption de l'uranium ou est le fait d'une injection défectueuse (due en particulier au décollement des férules observé à la fin de ces mesures), d'une obstruction du canal, ou encore de la chimie de l'uranium. Ainsi, il apparaît clairement que l'excitation est le point crucial de la mesure délocalisée par fibres optiques, et que l'utilisation d'une source large bande à 1080 nm pour l'uranium, ou plus généralement d'une source à supercontinuum munie de filtres est incontournable.

IV.2.1.4 Conclusion des tests préliminaires

L'inventaire et la hiérarchisation des difficultés liées à l'analyse chimique en milieu confiné ont été établis. Ils nous permettent aujourd'hui de porter l'éclairage sur la démarche de transposition de la mesure, de son lieu de développement (avec des solutions chimiques simples) au laboratoire d'analyse en milieu actif (sur des solutions d'actinides, donc plus complexes).

Nous énumérons ci-après les principaux éléments nécessaires au bon déroulement de mesures en actif.

- L'utilisation d'une source optique adaptée à la mesure de spectre et la plus polyvalente possible, si nécessaire munie de filtres afin de ne pas détériorer les colles maintenant les férules à l'échantillon.
- La mise en place d'un support optique et microfluidique optimisé : connectiques microfluidiques stables et robustes et ne perturbant pas la mesure optique.
- La qualification des colles : tenue à l'acide, aux solvants, aux rayonnements ionisants.
- La préparation d'échantillons stables chimiquement et dont les spectres présentent des pics d'absorption aux longueurs d'ondes préférentielles du capteur (supérieures à 700 nm dans le cas de la technologie de l'échange d'ions).
- La qualification systématiques des échantillons ainsi préparés concernant notamment leurs indices de réfraction, leur polarisabilité ou encore leur viscosité.

Ce dernier point est en effet digne d'intérêt pour des solutions chargées s'écoulant dans des canaux de dimensions nanométriques, comme dans le cadre de cette étude. Il a été observé que les solutions d'uranium progressent bien plus lentement dans les canaux que

les solutions aqueuses de nitrate de néodyme. La piste relative à la notion de double couche électrique (EDL pour Electrical Double Layer) peut apporter une réponse partielle. Au plus près d'une l'interface solide/liquide chargé, une première couche appelée couche de Stern est formée par absorption de molécules en surface ou dissociation des molécules de la paroi. Des charges de signe opposé sont attirées vers cette première couche, et une seconde, diffuse (couche de Gouy-Chapman), se forme. Son épaisseur est égale à la longueur de Debye de l'électrolyte, qui se situe entre 1 nm et quelques centaines de nanomètres [166]. Dans le cas de canaux microfluidiques, l'effet de ces couches sur l'écoulement est négligeable, mais pour des canaux de dimensions nanométriques, elles donnent lieu à des phénomènes qui modifient cet écoulement. Ainsi, l'effet électrovisqueux [167,168] implique une augmentation de la viscosité apparente du fluide, diminuant sa vitesse d'écoulement. Il dépend notamment de la concentration de l'analyte, du pH de la solution, et de l'épaisseur du canal.

Les pistes d'étude évoquées ci-dessus doivent être accompagnées d'une qualification de l'endurance du dispositif en environnement nucléaire. Sa résistance à l'irradiation, à la corrosion et à la lixiviation (altération par l'eau) doit en particulier être déterminée.

IV.2.2 Endurance du capteur en environnement nucléaire

Les substrats des capteurs que nous développons sont des verres borosilicatés (BF33®) dont la nature peut être comparée à celle des verres utilisés pour le conditionnement des déchets radioactifs. Dans ce dernier cas, les produits de fission sont intégrés à la matrice du verre elle-même conditionnée dans des fûts d'acier inoxydable. Ces verres borosilicates font donc l'objet de nombreuses études de résistance à l'auto-irradiation et à la lixiviation (altération par l'eau) que nous avons voulu mettre à profit afin d'évaluer la pertinence de ces deux processus dans la dégradation du capteur.

Bien entendu, dans cette étude, la solution radioactive est externe au verre et s'écoule dans le dispositif.

IV.2.2.1 Résistance du solide à l'irradiation

Les principales sources d'irradiation du dispositif, provenant donc de la solution à analyser, sont résumées dans le Tableau IV.1. Les désintégrations α proviennent des actinides mineurs et entraînent l'émission d'un noyau d'hélium et d'un noyau de recul. Les particules α interagissent de façon inélastique avec le verre et induisent donc des transitions électroniques (formation de centres colorés ou d'excitons). Il en est de même pour les radiations β émises par les produits de fission, et les rayonnements γ . Les noyaux de reculs et les neutrons interagissent quant à eux de manière élastique avec le verre et sont responsables de déplacements atomiques.

	Particule α	Noyau de recul	Neutron	Radiation β	Rayonnement γ
Energie	1 MeV	100 keV	> 1 MeV	1 MeV	10MeV
Parcours	20 μ m	30nm	1m	1mm	cm
Effets	Centres colorés Modification de la densité	Dommages balistique	Dommages balistique	Centres colorés, excitons	Centres colorés, excitons

Tableau IV.1 : Sources de rayonnement dans les verres nucléaires. D'après [169].

Dans une structure à réservoirs, le rapport de volume entre le nanocanal et les microcanaux est supérieur à 100. Ainsi, il est raisonnable, dans un premier temps, de négliger la participation de la solution dans le nanocanal à l'irradiation du dispositif.

Un noyau de recul n'interagit avec le verre que sur une distance de 30 nm, et n'atteindra donc pas le cœur du guide à nanocanal. Ce n'est pas le cas de la particule α dont la pénétration moyenne, d'une vingtaine de micromètres dans le verre conduit à une probabilité non nulle d'atteindre le cœur du guide optique d'une structure telle que celle présentée Figure IV.22, où la distance entre un réservoir et le cœur du guide est de 5 μ m. Une vigilance particulière devra donc être apportée au design micro fluide en fonction de l'application du capteur du fait de la grande dépendance géométrique entre la longueur de guide enroulable et la distance d'écartement des réservoirs.

Les neutrons et les radiations β et γ interagissent aussi avec la matière sur de plus grandes distances. Afin d'anticiper les éventuelles expérimentations et les moyens à mettre en œuvre, des calculs numériques effectués sur la base des modèles développés par le Service de Protection Radiologique (SPR) du CEA Marcoule (Christian Federici). Le but est d'évaluer la dose reçue par le guide à nanocanal sur une longueur de 5 cm pour des écarts entre réservoirs de 10, 20, 50 et 100 μ m. Les effets des radiations β et γ étant à peu près comparables, seuls les rayonnements γ et les neutrons sont étudiés. La nature et l'isotopie des émetteurs sont alors choisies pour être les plus pénalisantes possibles parmi les PF : pour les émetteurs γ il s'agit du cobalt (Co^{60}), du césium (Cs^{137}) et du cérium (Ce^{144}) et pour les émetteurs de neutrons, du plutonium (Pu^{239}), du curium (Cm^{242}), de l'américium (Am^{241}) et de l'uranium (U^{232}). Ils sont simulés en solution aqueuse à une concentration hypothétique de 10 g.L⁻¹.

Malgré ces conditions pénalisantes les résultats de cette étude ont montré que la dose intégrée par le guide d'onde n'excède pas le Gy par heure. Elle est donc très largement en dessous des doses minimales qu'un borosilicate « simple » ou un R7T7 (verre borosilicaté contenant des actinides et produits de fission pour l'étude du stockage profond) doivent intégrer avant de former des centres colorés (> 10 kGy sur 2 heures), et qui plus est avant de former des défauts de structure (apparition de bulles d'oxygène au-delà de 10kGy sur 2 années). Il en sera de même pour des concentrations bien plus conséquentes en PF tant la marge est grande.

La vigilance sur la géométrie du capteur du fait de la pénétration du rayonnement n'a donc pas lieu d'être du fait de la faiblesse de la dose.

Les phénomènes chimiques intervenant à l'interface avec le verre lors de l'écoulement d'une solution, notamment acide, dans les canaux, pourraient jouer un rôle plus important dans l'altération du dispositif.

IV.2.2.2 Résistance chimique du verre à la lixiviation

L'altération d'un verre borosilicate est constituée de quatre phases principales, représentées sur la Figure IV.31 en fonction du temps. La durée de chaque phase varie en fonction de la composition du verre, de l'acidité et de la température de la solution.

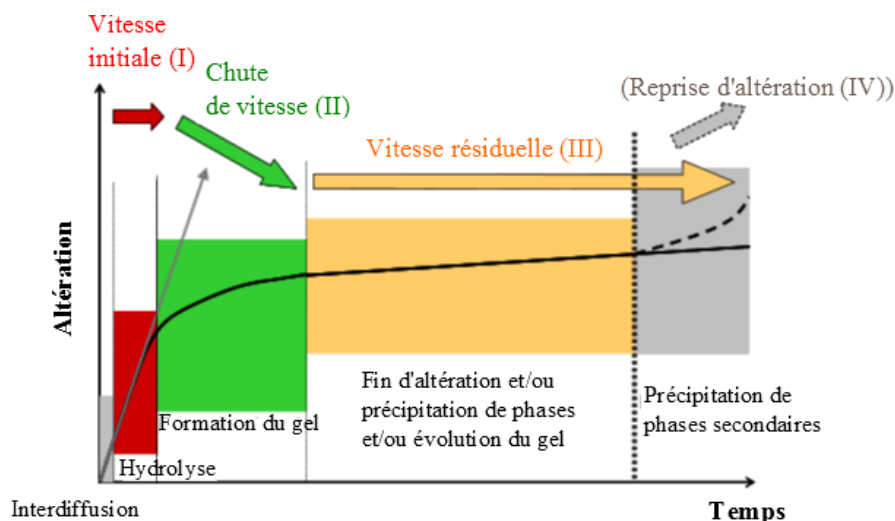


Figure IV.31 : Phases d'altération du verre en fonction du temps. D'après [170].

La phase initiale, qui nous intéresse ici, peut aller de quelques heures à plusieurs années [171]. Il s'agira de déterminer sa vitesse expérimentalement, afin de connaître les conditions d'utilisation du dispositif en environnement radioactif. Deux phénomènes déterminent la phase initiale d'altération : l'échange ionique (ou interdiffusion) entre les protons (H^+ ou H_3O^+) de la solution et les ions alcalins du verre, et l'hydrolyse du verre. La prépondérance d'un phénomène sur l'autre dépend là encore de la composition du verre, de l'acidité et de la température de la solution. Pour des températures inférieures à $70^\circ C$, des solutions acides et des verres contenant un grand nombre d'ions alcalins, l'échange d'ions est prépondérant. C'est au contraire l'hydrolyse qui domine pour des solutions basiques à plus haute température, et des verres majoritairement composés de silice [171]. Dans le cadre de cette étude, l'altération du verre aura donc deux conséquences : l'agrandissement du nanocanal qui résultera en une transformation du guide à nanocanal en une structure évanescence puis à l'élimination des structures optiques, et l'échange ionique qui détériorera les propriétés optiques du guide.

Il est connu [169] que la dépendance de la vitesse d'hydrolyse à la température suit une loi d'Arrhenius, et que sa dépendance au pH est en forme de U, minimale pour des solutions proches de la neutralité (Figure IV.32).

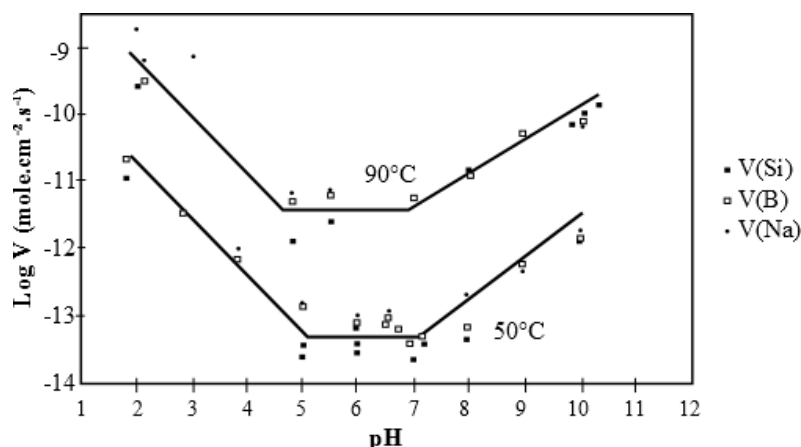


Figure IV.32 : Vitesses initiales de dissolution du verre R7T7 à 50°C et 90°C en fonction du pH. D'après [169].

Ainsi par exemple [169], la vitesse d'altération du verre SON68 (verre borosilicate contenant des lanthanides pour l'étude du stockage) à pH 9 (ou pH 4 d'après la courbe) et à température ambiante est de 8 nm par jour sous flux continu. Il monte à 2 μm par jour lorsque la température est élevée à 90°C. Une série d'expériences permettra donc de déterminer la durée de vie du dispositif en fonction des conditions d'utilisation. On pourra par exemple travailler à température ambiante et neutraliser la solution avant mesure.

En régime dynamique et pour un certain débit, qu'il faudra là encore déterminer, la vitesse d'altération reste constante. En régime statique ou de débit faible, un gel poreux se forme en surface, résultant de la saturation en silicium de la solution, et joue un rôle de couche protectrice du verre faisant chuter sa vitesse d'altération (phase II). Si cette couche est primordiale pour les verres de confinement, elle sera ici handicapante : la porosité du gel lui confèrera probablement, bien qu'il faille le vérifier, un indice de réfraction plus faible que celui du verre, détruisant le guide à nanocanal.

Nous concluons ce paragraphe sur l'idée que bien que les tests effectués avec succès sur des solutions de nitrate de néodyme à pH 2 (hypothétiquement extensible aux échantillons environnementaux) représentent une étape non négligeable du processus de validation du capteur, un important travail de qualification en milieu hostile reste à faire. Celui-ci devra porter en premier lieu sur les effets de lixiviation par des milieux très acides puis, certainement dans une moindre mesure, sur les effets de l'irradiation du dispositif optique.

CONCLUSION

Les perspectives de ce travail ont été présentées selon deux axes : la diminution de la limite de détection de mesures spectrophotométriques réalisée à l'aide d'un dispositif de guide à nanocanal, et l'évaluation des performances et des conditions d'utilisation de ce dispositif pour l'analyse en milieu nucléaire.

La limite de détection de mesures spectrophotométriques est directement liée, par la loi de Beer-Lambert, au produit du facteur d'interaction onde/fluide et de la longueur d'interaction. Le facteur d'interaction est optimisé par la propagation d'un mode hybride dans la structure à nanocanal. Afin de maximiser sa longueur sur une puce de quelques cm^2 , nous proposons d'enrouler le guide à nanocanal. Une étude numérique a montré qu'un tel enroulement introduisait des pertes par courbure telles que sa longueur ne pouvait dépasser quelques centimètres. Ces pertes sont principalement dues à la fuite du champ dans le cœur plan, et peuvent être réduites en diminuant la durée d'échange du cœur plan, afin de confiner la majeure partie de l'onde dans le cœur ruban. Cependant, les pertes par courbures restent dépendantes à la longueur d'onde et rendent la structure inadaptée au tracé de spectres d'absorption larges. Une seconde approche a donc été suivie. Elle consiste à ajouter, de chaque côté du guide à nanocanal, des réservoirs microfluidiques contenant la solution à analyser. Son indice de réfraction (1,333 pour l'analyse de faibles concentrations) est plus faible que celui du verre et implique une décroissance exponentielle du champ fuyant dans les réservoirs. Le champ est alors confiné dans le guide à nanocanal, même pour des rayons de courbure de l'ordre du millimètre. Des longueurs d'enroulement théoriques de plusieurs centaines de mètres peuvent être atteintes, résultant en des limites de détection de l'ordre de la dizaine de nano moles par litre, comparables aux résultats atteignables par des méthodes de pointes telles que l'ICP-MS, sur des volumes de l'ordre du microlitre. D'un point de vue fluide, l'ajout de réservoirs permet en outre d'augmenter les vitesses d'écoulement et de faciliter le remplacement de fluide par diffusion.

Dans une seconde partie, une étude préliminaire pour l'analyse de l'uranium IV sous sorbonne a été exposée. Il s'agissait ici de déterminer et de hiérarchiser les étapes à mettre en œuvre en vue d'une analyse chimique en milieu nucléaire. Il a en particulier été démontré qu'une source optique large bande dans la région d'intérêt était indispensable à la compréhension des phénomènes mis en jeu. Nous avons également mis en évidence la nécessité de qualifier les solutions chimiques : une mesure en laboratoire d'optique sur des solutions aqueuses de nitrate de néodyme est un cas extrêmement favorable, et sa transposition sous sorbonne et sur des solutions complexes d'actinides en milieu acide ne va pas de soi. De plus, un support microfluidique stable et ne perturbant pas la mesure optique doit faire l'objet d'un développement, notamment si des mesures en ligne sont envisagées. La question de l'endurance du dispositif en environnement nucléaire a finalement été traitée avec pour objectif principal la présentation des différentes sources de modification de l'intégrité du verre, à savoir l'irradiation et la lixiviation. Une première étude numérique tend à démontrer que les doses reçues par la puce optique lors de l'écoulement d'une solution radioactive sont faibles (quelques grays par heure contre plusieurs dizaines de kGy pour observer un effet en surface). Des milieux irradiants de tous types (α , β , γ , neutrons) pourront donc être analysés. La source principale de modification de l'intégrité du verre serait donc la

lixiviation et une série d'expériences devra être mise en œuvre pour identifier les conditions d'utilisation préférentielles du capteur. Le faible coût d'une puce de verre – lorsqu'une production industrielle est considérée – laisse ouverte la possibilité de l'utiliser comme un capteur jetable et de remplacer les importants volumes d'effluents liquides, aujourd'hui produits, par des déchets solides moins volumineux, moins contaminés et donc moins coûteux.

Conclusion générale

Dans le contexte de l'analyse chimique des procédés de séparation du combustible nucléaire usé, un capteur spectrophotométrique co-intégrant des fonctions optiques et fluidique sur verre a été conçu, dimensionné, réalisé et caractérisé. La faisabilité de mesures spectrophotométriques sur des volumes de l'ordre du nano-litre et avec des limites de détection en termes de coefficient d'absorption de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} a été démontrée.

Le premier chapitre est une mise en contexte de ce travail de doctorat. L'intérêt d'une miniaturisation des techniques d'analyse chimique a été démontré, notamment en milieu nucléaire où les volumes d'effluents et leur dose doivent être les plus faibles possibles, pour des questions de sûreté (sûreté des opérateurs, environnementale, risque de prolifération nucléaire) et de coûts. Un état de l'art a été établi avec comme choix de ne considérer que les techniques émergentes et en développement. Parmi celles-ci, les techniques optiques se sont montrées particulièrement attirantes de par leur immunité aux interférences électromagnétiques, leur large domaine d'application, leur faible coût et la possibilité de réaliser des mesures déportées au plus près de la ligne du procédé. La spectrométrie d'absorption moléculaire a été choisie en raison de sa robustesse, de sa polyvalence et de sa simplicité. Son manque relatif de sensibilité sur des canaux de faible dimension étant due à la diffraction de la lumière, l'optique intégrée s'est imposée car elle permet de guider la lumière dans le fluide. La technique de l'échange d'ions pour la réalisation de fonctions optiques sur verre a été rapidement exposée, de même que les techniques de gravure sèche et humide.

Le second chapitre était dédié au dimensionnement d'une structure originale permettant le guidage de la lumière en interaction maximale avec le fluide à traiter. Après avoir rappelé les bases théoriques de l'optique guidée et de la spectrophotométrie, un état de l'art des différents types d'interaction a été présenté. Une structure a alors émergé comme présentant un compromis entre les interactions évanescente et de type guide à fente, réalisables sur verre. Cette structure a été appelée un guide à nanocanal. Elle est constituée de deux substrats de verre borosilicate, afin d'être aussi résistante que possible aux solutions acides et ionisantes. Un premier substrat contient un guide ruban échangé et un second substrat contient un nanocanal de 100 nm de profondeur surmonté d'un cœur plan. La présence du cœur plan et la faible profondeur du nanocanal permettent la propagation d'un mode hybride, multipliant par 5 l'interaction onde/fluide par rapport à une structure évanescente. La caractérisation de l'échange d'ions dans le verre Borofloat 33 ® de Schott a été effectuée grâce à un banc de lignes noires et la méthode inverse WKB, et le dimensionnement du guide à nanocanal a été réalisé à l'aide d'un solveur de mode commercial

(OptiBPM). Ce dimensionnement a permis de démontrer la robustesse technologique de la structure : un large nombre de paramètres permet en effet d'aboutir à un facteur d'interaction similaire, de l'ordre de 1,8 %. De plus, ce dimensionnement a permis de démontrer l'intérêt du guide à nanocanal pour l'analyse spectrophotométrique : il est en particulier peu sensible aux effets de matrice et à la longueur d'onde.

La réalisation et caractérisation d'un guide à nanocanal sur verre était traitée dans le chapitre 3. Après avoir étudié les différentes étapes technologiques pour la réalisation de canaux micro et nanofluidiques, et choisi la gravure sèche par plasma et le collage moléculaire, nous nous sommes intéressés à l'écoulement dans un nanocanal. Des vitesses de l'ordre du centimètre par minute ont été observées, conformément à la théorie et ont été améliorées en fabriquant des micro-canaux parallèles à la plus grande dimension du nanocanal. L'écoulement était alors de l'ordre de la dizaine de millimètres par seconde. Le procédé de fabrication d'un guide à nanocanal a ensuite été exposé. Le collage a dû être optimisé pour des verres échangés et creusés. Dans une troisième partie, le guide ainsi réalisé a été caractérisé. D'un point de vue optique, la propagation d'un mode hybride a été observée de même que des pertes par propagation importantes, notamment dues aux défauts de gravure et aux précipités d'argent. Ces pertes n'étaient cependant pas handicapantes pour la caractérisation des performances du dispositif en tant que capteur spectrophotométrique. La faisabilité de mesures d'absorption du néodyme a notamment été démontrée et une courbe de calibration a été tracée. Dans un second temps, un début de qualification du capteur a été réalisé par une étude statistique. Une limite de détection sur le banc de mesures de $(0,13 \pm 0,03) \text{ cm}^{-1}$ a été mesurée, de même qu'une limite de détection avec fibres collées de $(3,7 \pm 0,9) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, montrant le potentiel d'un dispositif « *pigtailé* ». La fidélité du dispositif dans des conditions de répétabilité et intermédiaires a également été étudiée.

Le quatrième chapitre était un chapitre de perspectives. Une structure originale a été dimensionnée pour augmenter la longueur d'interaction afin d'améliorer la limite de détection du dispositif. Nous avons proposé un guide à nanocanal en spirale et l'ajout de réservoirs de chaque côté du guide pour confiner la lumière à son niveau, et rendre négligeables les pertes par courbure. Des longueurs de plusieurs centaines de mètres peuvent théoriquement être atteintes, permettant de détecter des concentrations de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. La réalisation d'un guide à nanocanal et réservoirs courbe a été effectuée avec succès, et une première caractérisation a permis de montrer un important potentiel d'amélioration des pertes d'origine technologique. Des solutions ont été proposées dans ce sens. Enfin, une étude préliminaire pour la nucléarisation du dispositif a été menée. Des mesures ont tout d'abord été effectuées sous sorbonne, avec des solutions d'uranium complexes et acides (hydrazine $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et acide nitrique 1 mol.L^{-1}). L'inventaire des difficultés liées à la transposition de la mesure vers un laboratoire d'analyse en actif et sur de telles solutions a pu être établi afin de déterminer la démarche à suivre. La question

de l'endurance du dispositif en environnement nucléaire a finalement été traitée afin de présenter les principales sources de modification de l'intégrité du verre, à savoir l'irradiation et la lixiviation. Une étude numérique préliminaire a prouvé que les effets de l'irradiation seraient faibles et négligeables par rapport à ceux de la lixiviation. Des expériences doivent maintenant être menées pour déterminer les conditions d'utilisation du dispositif.

ANNEXE 1 : Table de Student

Cette table donne la valeur d'une variable aléatoire t en fonction de son nombre de degrés de liberté (DDL) et de son risque d'erreur α .

DDL \ $1 - \alpha$	0,8	0,85	0,9	0,95	0,975	0,99
1	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821
2	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965
3	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541
4	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747
5	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365
6	0.906	1.134	1.44	1.943	2.447	3.143
7	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998
8	0.889	1.108	1.397	1.86	2.306	2.896
9	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821
10	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764

Table de Student

Bibliographie

- [1] Commission nationale d'évaluation, « Rapport global d'évaluation des recherches conduites dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 » (2006).
- [2] A. Schimpf, « Realisation d'un capteur intégré optique et microfluidique pour la mesure de concentration par effet photothermique », Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble (2011).
- [3] Paul Reuss, *L'épopée de l'énergie nucléaire, une histoire scientifique et industrielle*, EDP Sciences (2007).
- [4] « laradioactivite.com », <www.laradioactivite.com>.
- [5] « Eisenhower, "Atoms for Peace," Speech Text », <<http://voicesofdemocracy.umd.edu/eisenhower-atoms-for-peace-speech-text/>>.
- [6] P. Bacher, « Réacteurs nucléaires - Généralités », *Techniques de l'Ingénieur* (BN 3020) (2005).
- [7] E. Bertel, « Cycle du combustible nucléaire », *Techniques de l'Ingénieur* (BN 3560) (1998).
- [8] M. Bourgeois, « Retraitement du combustible - Principales opérations », *Techniques de l'Ingénieur* (BN 3650) (2000).
- [9] R. Guillaumont, « Déchets radioactifs - Gestion institutionnelle et opérationnelle », *Techniques de l'Ingénieur* (BN 3660) (2010).
- [10] Andra, agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, <www.andra.fr>.
- [11] R. Guillaumont, « Déchets radioactifs - Gestion par séparation-transmutation », *Techniques de l'Ingénieur* (BN 3663) (2010).
- [12] CEA e-den, monographie, « Cycle du combustible - Faire la transition vers les 3eme et 4eme générations de réacteurs » (2008).
- [13] CEA e-den, monographie, « Le traitement-recyclage du combustible utilisé. La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets » (2008).
- [14] J.-F. Wagner et A. Vian, « Analyse de l'uranium et des éléments transuraniens », *Techniques de l'Ingénieur* (P 3720) (1999).
- [15] P. Toulhoat, « Défis actuels et à venir en matière d'analyse de traces et d'ultra-traces », *Oil & Gas Science and Technology* **60**(6), 967-977 (2005).
- [16] C. Moulin, A. Briand, P. Decambox, B. Fleurot, et al., « Technique d'analyses d'actinides et de radioéléments d'intérêt par spectroscopie laser », *Radioprotection* **29**(4), 517-538 (1994).
- [17] G. Janssens-Maenhout, J. Buyst, et P. Peerani, « Reducing the radioactive doses of liquid samples taken from reprocessing plant vessels by volume reduction », *Nuclear Engineering and Design* **237**(8), 880-886 (2007).
- [18] J. S. Kilby et J. S. Kilby, « Output T », U.S. Patent No. 3072832 (1963).
- [19] S. C. Terry, J. H. Jerman, et J. B. Angell, « A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer », *IEEE Transactions on Electron Devices* **26**(12), 1880-1886 (1979).
- [20] P. Abgrall et A.-M. Gué, « Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review », *Journal of Micromechanical Microengineering* **17**(5), R15 (2007).

-
- [21] A. Manz, N. Graber, et H. M. Widmer, « Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing », *Sensors and Actuators B: Chemical* **1**(1-6), 244-248 (1990).
- [22] « VereFluTM », <www.vereflulabs.com>
- [23] J. M. K. Ng, I. Gitlin, A. D. Stroock, et G. M. Whitesides, « Components for integrated poly(dimethylsiloxane) microfluidic systems », *Electrophoresis* **23**(20), 3461-3473 (2002).
- [24] M. Hecke et W. K. Schomburg, « Review on micro molding of thermoplastic polymers », *Journal of Micromechanical Microengineering*, **14**(3), R1 (2004).
- [25] J. Rossier, F. Reymond, et P. E. Michel, « Polymer microfluidic chips for electrochemical and biochemical analyses », *Electrophoresis* **23**(6), 858-867 (2002).
- [26] Clément Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, EDP Sciences (2004).
- [27] G. M. Whitesides, « The origins and the future of microfluidics », *Nature* **442**(7101), 368-373 (2006).
- [28] SCHOTT North America, <www.us.schott.com>.
- [29] E. Belloy, S. Thurre, E. Walckiers, A. Sayah, et al., « The introduction of powder blasting for sensor and microsystem applications », *Sensors and Actuators A: Physical* **84**(3), 330-337 (2000).
- [30] Q. Pu, R. Luttge, H. J. G. E. Gardeniers, et A. van den Berg, « Comparison of capillary zone electrophoresis performance of powder-blasted and hydrogen fluoride-etched microchannels in glass », *Electrophoresis* **24**(1-2), 162-171 (2003).
- [31] L. Szekely et R. Freitag, « Fabrication of a versatile microanalytical system without need for clean room conditions », *Analytica Chimica Acta* **512**(1), 39-47 (2004).
- [32] G. Spierings, « Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions », *Journal of Materials Science* **28**(23), 6261-6273 (1993).
- [33] X. Li, T. Abe, et M. Esashi, « Deep reactive ion etching of Pyrex glass using SF₆ plasma », *Sensors and Actuators A: Physical* **87**(3), 139-145 (2001).
- [34] R. Mazurczyk, J. Vieillard, A. Bouchard, B. Hannes, et al., « A novel concept of the integrated fluorescence detection system and its application in a lab-on-a-chip microdevice », *Sensors and Actuators B: Chemical* **118**(1-2), 11-19 (2006).
- [35] C. Iliescu, B. Chen, et J. Miao, « On the wet etching of Pyrex glass », *Sensors and Actuators A: Physical* **143**(1), 154-161 (2008).
- [36] M. Bu, T. Melvin, G. J. Ensell, J. S. Wilkinson, et al., « A new masking technology for deep glass etching and its microfluidic application », *Sensors and Actuators A: Physical* **115**(2-3), 476-482 (2004).
- [37] T. Corman, P. Enoksson, et G. Stemme, « Deep wet etching of borosilicate glass using an anodically bonded silicon substrate as mask », *Journal of Micromechanical Microengineering*, **8**(2), 84-87 (1998).
- [38] S. Ronggui et G. C. Righini, « Characterization of reactive ion etching of glass and its applications in integrated optics », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **9**(5), 2709-2712 (1991).
- [39] C. K. Fredrickson et Z. H. Fan, « Macro-to-micro interfaces for microfluidic devices », *Lab on a Chip* **4**(6), 526-533 (2004).
- [40] Dolomite Microfluidics, <www.dolomite-microfluidics.com>

- [41] Skoog, West, Holler, et Crouch, *Chimie analytique*, 1^{re} édition, De Boeck (2004).
- [42] A. Ríos, A. Escarpa, M. C. González, et A. G. Crevillén, « Challenges of analytical microsystems », *Trends in Analytical Chemistry* **25**(5), 467-479 (2006).
- [43] A. Arora, G. Simone, G. B. Salieb-Beugelaar, J. T. Kim, et al., « Latest Developments in Micro Total Analysis Systems », *Analytical Chemistry* **82**(12), 4830-4847 (2010).
- [44] Á. Ríos et M. Zougagh, « Sample preparation for micro total analytical systems (μ -TASs) », *Trends in Analytical Chemistry* **43**, 174-188 (2013).
- [45] J. Lichtenberg, N. F. de Rooij, et E. Verpoorte, « Sample pretreatment on microfabricated devices », *Talanta* **56**(2), 233-266 (2002).
- [46] Á. Ríos, M. Zougagh, et M. Avila, « Miniaturization through lab-on-a-chip: Utopia or reality for routine laboratories? A review », *Analytica Chimica Acta* **740**, 1-11 (2012).
- [47] B. C. Giordano, D. S. Burgi, S. J. Hart, et A. Terray, « On-line sample pre-concentration in microfluidic devices: A review », *Analytica Chimica Acta* **718**, 11-24 (2012).
- [48] L. Ramos, J. J. Ramos, et U. A. T. Brinkman, « Miniaturization in sample treatment for environmental analysis », *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **381**(1), 119-140 (2004).
- [49] V. Dolnik et S. Liu, « Applications of capillary electrophoresis on microchip », *Journal of Separation Science* **28**(15), 1994-2009 (2005).
- [50] J.-H. Seo, P. L. Leow, S.-H. Cho, H.-W. Lim, et al., « Development of inlaid electrodes for whole column electrochemical detection in HPLC », *Lab on a Chip* **9**(15), 2238 (2009).
- [51] B. D. Iverson et S. V. Garimella, « Recent advances in microscale pumping technologies: a review and evaluation », *Microfluid Nanofluid* **5**(2), 145-174 (2008).
- [52] M. Zimmermann, H. Schmid, P. Hunziker, et E. Delamarche, « Capillary pumps for autonomous capillary systems », *Lab on a Chip* **7**(1), 119-125 (2006).
- [53] M. Zimmermann, P. Hunziker, et E. Delamarche, « Valves for autonomous capillary systems », *Microfluidics and Nanofluidics* **5**(3), 395-402 (2008).
- [54] J. W. Suk et J.-H. Cho, « Capillary flow control using hydrophobic patterns », *Journal of Micromechanical Microengineering* **17**(4), N11 (2007).
- [55] Pierre Gy, « Echantillonnage », *Techniques de l'Ingénieur* (P 220) (1998).
- [56] N.-T. Nguyen et Z. Wu, « Micromixers—a review », *Journal of Micromechanics and Microengineering* **15**(2), R1-R16 (2005).
- [57] Stéphane Ravier et Matthieu Rigaut, « Mécanique des fluides », 2000, <savier.free.fr/telechargement/meca_flu.pdf>.
- [58] Y. Balaji Rao, B. V. V. Ramana, P. Gayathri Raghavan, et R. B. Yadav, « Determination of uranium in process stream solutions from uranium extraction plant employing energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **294**(3), 371-376 (2011).
- [59] « ICP-MS | Agilent », <<http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/Mass-Spectrometry/Pages/gp455.aspx>>.
- [60] H. Paucot, M. Potin-Gautier, J.-M. Mermet, et E. Poussel, « ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie de masse » (2010).

- [61] J. S. Crain et B. L. Mikesell, « Detection of Sub-ng/L Actinides in Industrial Wastewater Matrices by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Applied Spectroscopy* **46**(10), 1498-1502 (1992).
- [62] S. Röllin, Z. Kopatjtic, B. Wernli, et B. Magyar, « Determination of lanthanides and actinides in uranium materials by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection », *Journal of Chromatography A* **739**(1-2), 139-149 (1996).
- [63] O. B. Egorov, M. J. O'Hara, O. T. F. Iii, et J. W. Grate, « Extraction chromatographic separations and analysis of actinides using sequential injection techniques with on-line inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS) detection », *Analyst* **126**(9), 1594-1601 (2001).
- [64] G. Pearson et G. Greenway, « A highly efficient sample introduction system for interfacing microfluidic chips with ICP-MS », *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22**(6), 657-662 (2007).
- [65] H. Cheng, Z. Xu, J. Liu, X. Wang, et al., « A microfluidic system for introduction of nanolitre sample in inductively coupled plasma mass spectrometry using electrokinetic flow combined with hydrodynamic flow », *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**(2), 346-353 (2012).
- [66] J. Despujols, « Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X », *Techniques de l'Ingénieur* (P 2695) (2000).
- [67] N. Shibuya, « Determination of uranium concentration in water by microsample X-ray analysis (MXA) », rapport de master, University of Florida (2003).
- [68] V. Natarajan, M. J. Kulkarni, N. K. Porwal, B. A. Dhawale, et al., « Determination of uranium content in Th, U mixed oxides using EDXRF », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **266**(14), 3290-3294 (2008).
- [69] C. G. Worley, « Analysis of nuclear materials by energy dispersive X-ray fluorescence and spectral effects of alpha decay », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **282**(2), 539-542 (2009).
- [70] I. Taam, K. B. Lopes, C. A. Vianna, V. Gante, et al., « Determination of thorium in the presence of uranium by wavelength dispersive X-ray fluorescence », *proceeding, International Nuclear Atlantic Conference* (2007).
- [71] L. Marton, « X-ray fiber optics », *Applied Physics Letters* **9**(5), 194-195 (1966).
- [72] M. A. Denecke, « Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy », *Coordination Chemistry Reviews* **250**(7-8), 730-754 (2006).
- [73] F. R. Livens, M. J. Jones, A. J. Hynes, J. M. Charnock, et al., « X-ray absorption spectroscopy studies of reactions of technetium, uranium and neptunium with mackinawite », *Journal of Environmental Radioactivity* **74**(1-3), 211-219 (2004).
- [74] C. Moulin, P. Decambox, et P. Mauchien, « State of the art in time-resolved laser-induced fluorescence for actinides analysis: Applications and trends », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **226**(1-2), 135-138 (1997).
- [75] L. Couston, D. Pouyat, C. Moulin, et P. Decambox, « Speciation of Uranyl Species in Nitric Acid Medium by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence », *Applied Spectroscopy* **49**(3), 349-353 (1995).
- [76] D. P. S. Rathore, « Advances in technologies for the measurement of uranium in diverse matrices », *Talanta* **77**(1), 9-20 (2008).

- [77] C. Moulin, S. Rougeault, D. Hamon, et P. Mauchien, « Uranium Determination by Remote Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence », *Applied Spectroscopy* **47**(12), 2007-2012 (1993).
- [78] K. Uchiyama, T. Hobo, et H. Nakajima, « Detection method for microchip separations », *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **379**(3), 375-382 (2004).
- [79] T. Berthoud et N. Delorme, « Differential Dual-Beam Thermal Lensing Spectrometry: Determination of Lanthanides », *Applied Spectroscopy* **41**(1), 15-19 (1987).
- [80] J. M. Berg, D. E. Morris, D. A. Clark, C. D. Tait, et al., « Pulsed photothermal spectroscopy applied to lanthanide and actinide speciation », 331-337 (1991).
- [81] A. Schimpf, D. Bucci, M. Nannini, A. Magnaldo, et al., « Photothermal microfluidic sensor based on an integrated Young interferometer made by ion exchange in glass », *Sensors and Actuators B: Chemical* **163**(1), 29-37 (2012).
- [82] J. R. Whinnery, « Laser measurement of optical absorption in liquids », *Accounts of Chemical Research* **7**(7), 225-231 (1974).
- [83] K. Mori, T. Imasaka, et N. Ishibashi, « Thermal lens spectrophotometry based on pulsed laser excitation », *Analytical Chemistry* **54**(12), 2034-2038 (1982).
- [84] K. Sato, M. Tokeshi, T. Kitamori, et T. Sawada, « Integration of Flow Injection Analysis and Zeptomole-Level Detection of the Fe(II)-*o*-Phenanthroline Complex », *Analytical Sciences* **15**(7), 641-645 (1999).
- [85] M. Yamauchi, M. Tokeshi, J. Yamaguchi, T. Fukuzawa, et al., « Miniaturized thermal lens and fluorescence detection system for microchemical chips », *Journal of Chromatography A* **1106**(1-2), 89-93 (2006).
- [86] M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet, et G. Mahuzier, *Chimie analytique. Méthodes spectrales et analyse organique*, 2^e éd., Masson (1990).
- [87] B. F. Rider, C. V. St. John, et M. G. Mellon, « The Alkaline Peroxide Colorimetric Determination of Uranium », A-2708, Purdue Univ., Lafayette, Ind. (1946).
- [88] W. H. Davenport et P. F. Thomason, « Determination of Uranium(VI) in Presence of Anions », *Analytical Chemistry*, **21**(9), 1093-1095 (1949).
- [89] C. E. Crouthamel et C. E. Johnson, « Spectrophotometric Determination of Uranium by Thiocyanate Method in Acetone Medium », *Analytical Chemistry*, **24**(11), 1780-1783 (1952).
- [90] R. G. Canning et P. Dixon, « Direct Spectrophotometric determination of Uranium in Aqueous Solutions », *Analytical Chemistry* **27**(6), 877-880 (1955).
- [91] M. G. Mellon, « Fisher Award Address: A Century of Colorimetry », *Analytical Chemistry* **24**(6), 924-931 (1952).
- [92] Dominique Di Benedetto et Philippe Breuil, « Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible », *Techniques de l'Ingénieur* (P 2795) (2007).
- [93] D. D. Jackson, D. J. Hodgkins, R. M. Hollen, et J. E. Rein, « Automated Spectrophotometer for Plutonium and Uranium Determination », LA-6091 (1976).
- [94] P. E. O'Rourke, D. R. V. Hare, et W. S. Prather, « On-line process control monitoring system », U.S. Patent No. 5131746 (1992).
- [95] L. C. J. DELAGE et D. POUYAT, « Direct, remote and simultaneous determination of uranium and plutonium in eight different media, by optical absorptiometry using non-immersed optical fibre sensors », *Fiber Sensors* (1998).
- [96] R. Lascola, R. J. Livindston, M. A. Sanders, J. E. McCarty, et al., « Online spectrophotometric measurements of uranium and nitrate concentrations of

- process solutions for savannah river site's H-canyon », *JPAC SM Process Analytical Chemistry* (2002).
- [97] P. Nockemann, K. Servaes, R. Van Deun, K. Van Hecke, et al., « Speciation of Uranyl Complexes in Ionic Liquids by Optical Spectroscopy », *Inorganic Chemistry*, **46**(26), 11335-11344 (2007).
- [98] G. Janssens-Maenhout et S. Nucifora, « Feasibility study of a microsystem to analyse radioactive solutions », *Nuclear Engineering and Design* **237**(11), 1209-1219 (2007).
- [99] S. E. Miller, « Integrated Optics: An introduction », *The Bell system technical journal* **48**(7) (1969).
- [100] P. K. Tien, « Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides », *Review of Modern Physics*, **49**(2), 361-420 (1977).
- [101] L. Eldada et L. W. Shacklette, « Advances in polymer integrated optics », *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **6**(1), 54-68 (2000).
- [102] J. E. Broquin, « Glass integrated optics: state of the art and position toward other technologies », *SPIE Proceedings* (2007).
- [103] A. Tervonen, B. R. West, et S. Honkanen, « Ion-exchanged glass waveguide technology: a review », *Optical Engineering* **50**, 071107 (2011).
- [104] F. Rehouma, « Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate. Application à un procédé d'enterrage sélectif des guides », Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1994).
- [105] M. Nannini, « Amélioration des performances d'un système à tomographie optique cohérente par l'optique intégrée », Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2002).
- [106] D. Bucci, « Mise au point d'un duplexeur pompe/signal à base de guides segmentés en optique intégrée sur verre », Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2006).
- [107] J. Vieillard, R. Mazurczyk, L.-L. Boum, A. Bouchard, et al., « Integrated microfluidic-microoptical systems fabricated by dry etching of soda-lime glass », *Microelectronic Engineering* **85**(2), 465-469 (2008).
- [108] B.E.A. Saleh et M.C. Teich, *Fundamentals of photonics*, 2^e éd., Wiley (1991).
- [109] Emile Biémont, *Spectroscopie moléculaire. Structures moléculaires et analyse spectrale*, 1^{re} éd., De Boeck.
- [110] Donald L Lee, *Electromagnetic principles of integrated optics*, 1^{re} éd., John Wiley and sons (1986).
- [110] A. Yariv et M. Nakamura, « Periodic structures for integrated optics », *Journal of Quantum Electronics, IEEE*, **13**(4), 233-253 (1977).
- [111] G. B. Hocker et W. K. Burns, « Mode dispersion in diffused channel waveguides by the effective index method », *Applied Optics* **16**(1), 113-118 (1977).
- [113] M. D. Feit et J. A. Fleck, « Light propagation in graded-index optical fibers », *Applied optics* **17**(24), 3990-3998 (1978).
- [113] K. B. Mogensen, P. Friis, J. Hübner, N. Petersen, et al., « Ultraviolet transparent silicon oxynitride waveguides for biochemical microsystems », *Optics Letter* **26**(10), 716-718 (2001).
- [114] A. Ymeti, J. Greve, P. V. Lambeck, T. Wink, et al., « Fast, Ultrasensitive Virus Detection Using a Young Interferometer Sensor », *Nano Letters* **7**(2), 394-397 (2007).

- [116] G. Pandraud, T. M. Koster, C. Gui, M. Dijkstra, et al., « Evanescent wave sensing: new features for detection in small volumes », *Sensors and Actuators A: Physical* **85**(1-3), 158-162 (2000).
- [117] P. Dress, M. Belz, K.-F. Klein, K. T. . Grattan, et al., « Physical analysis of teflon coated capillary waveguides », *Sensors and Actuators B: Chemical* **51**(1-3), 278-284 (1998).
- [118] « Antiresonant reflecting optical waveguides in SiO₂-Si multilayer structures », *Applied Physics Letters* **49**(1), 13-15 (1986).
- [118] D. Yin, D. W. Deamer, H. Schmidt, J. P. Barber, et al., « Single-molecule detection sensitivity using planar integrated optics on a chip », *Optics Letter*, **31**(14), 2136-2138 (2006).
- [120] V. R. Almeida, Q. Xu, C. A. Barrios, et M. Lipson, « Guiding and confining light in void nanostructure », *Optics letters* **29**(11), 1209-1211 (2004).
- [121] C. A. Barrios, K. B. Gylfason, B. Sanchez, A. Griol, et al., « Slot-waveguide biochemical sensor », *Optics letters* **32**(21), 3080-3082 (2007).
- [121] C. F. Carlborg, K. B. Gylfason, A. Kaźmierczak, F. Dortu, et al., « A packaged optical slot-waveguide ring resonator sensor array for multiplex label-free assays in labs-on-chips », *Lab on a Chip* **10**(3), 281-290 (2010).
- [122] Kyra Lunstroot, « Spectroscopy of Lanthanides in Ionic Liquids », Thèse de doctorat, Katholeke Universiteit Leuven (2008).
- [124] J. O. Isard, « The mixed alkali effect in glass », *Journal of Non-Crystalline Solids* **1**(3), 235-261 (1969).
- [125] A. Lupascu, A. Kevorkian, T. Boudet, F. Saint-André, et al., « Modeling ion exchange in glass with concentration-dependent diffusion coefficients and mobilities », *Optical Engineering* **35**, 1603 (1996).
- [126] R. Ulrich et R. Torge, « Measurement of thin film parameters with a prism coupler », *Applied Optics* **12**(12), 2901-2908 (1973).
- [127] K. S. Chiang, « Construction of refractive-index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes », *Journal of Lightwave Technology* **3**(2), 385-391 (1985).
- [128] C. Iliescu, J. Jing, F. E. H. Tay, J. Miao, et al., « Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved HF/HCl solution », *Surface and Coatings Technology* **198**(1-3), 314-318 (2005).
- [129] J. H. Park, N.-E. Lee, J. Lee, J. S. Park, et al., « Deep dry etching of borosilicate glass using SF₆ and SF₆/Ar inductively coupled plasmas », *Microelectronic Engineering* **82**(2), 119-128 (2005).
- [129] X. Li, T. Abe, et M. Esashi, « Deep reactive ion etching of Pyrex glass », *Micro Electro Mechanical Systems IEEE*, 271-276 (2000).
- [130] A. Baram et M. Naftali, « Dry etching of deep cavities in Pyrex for MEMS applications using standard lithography », *Journal of Micromechanical Microengineering* **16**(11), 2287-2291 (2006).
- [131] S. Schlautmann, G. a. J. Besselink, G. R. Prabhu, et R. B. M. Schasfoort, « Fabrication of a microfluidic chip by UV bonding at room temperature for integration of temperature-sensitive layers », *Journal of Micromechanical Microengineering* **13**(4), S81 (2003).
- [132] L. Yu, F. E. H. Tay, G. Xu, B. Chen, et al., « Adhesive bonding with SU-8 at wafer level for microfluidic devices », *Journal of Physics : Conference Series* **34**(1), 776 (2006).

- [133] C. G. J. Schabmueller, M. Koch, A. G. R. Evans, et A. Brunnschweiler, « Design and fabrication of a microfluidic circuitboard », *Journal of Micromechanical Microengineering* **9**(2), 176 (1999).
- [134] M. Stjernström et J. Roeraade, « Method for fabrication of microfluidic systems in glass », *Journal of Micromechanical Microengineering* **8**(1), 33 (1998).
- [135] C.-H. Lin, G.-B. Lee, Y.-H. Lin, et G.-L. Chang, « A fast prototyping process for fabrication of microfluidic systems on soda-lime glass », *Journal of Micromechanical Microengineering* **11**(6), 726-732 (2001).
- [137] U. Gosele, Y. Bluhm, G. Kastner, P. Kopperschmidt, et al., « Fundamental issues in wafer bonding », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **17**(4), 1145-1152 (1999).
- [137] Q. Y. Tong et U. Gosele, « A model of low-temperature wafer bonding and its applications », *Journal of the Electrochemical Society* **143**(5), 1773-1779 (1996).
- [139] R. L. DeRosa, P. A. Schader, et J. E. Shelby, « Hydrophilic nature of silicate glass surfaces as a function of exposure condition », *Journal of Non-Crystalline Solids* **331**(1-3), 32-40 (2003).
- [139] R. Stengl, T. Tan, et U. Gösele, « A model for the silicon wafer bonding process », *Japanese Journal of Applied Physics* **28**(Part 1, No. 10), 1735-1741 (1989).
- [140] A. Sanz-Velasco, P. Amirfeiz, S. Bengtsson, et C. Colinge, « Room Temperature Wafer Bonding Using Oxygen Plasma Treatment in Reactive Ion Etchers With and Without Inductively Coupled Plasma », *Journal of Electrochemical Society* **150**(2), G155-G162 (2003).
- [142] X. X. Zhang et J.-P. Raskin, « Low-temperature wafer bonding: a study of void formation and influence on bonding strength », *Journal of Microelectromechanical Systems* **14**(2), 368 - 382 (2005).
- [143] J. Haisma, G. A. C. M. Spierings, T. M. Michielsen, et C. L. Adema, « Surface preparation and phenomenological aspects of direct bonding », *Philips Journal of Research* **49**(1-2), 23-46 (1995).
- [144] U. Gösele et Q.-Y. Tong, « Semiconductor Wafer Bonding », *Annual Review of Materials Science* **28**(1), 215-241 (1998).
- [144] Q.-Y. Tong, G. Cha, R. Gafiteanu, et U. Gosele, « Low temperature wafer direct bonding », *Journal of Microelectromechanical Systems*, **3**(1), 29 - 35 (1994).
- [146] V. N. Phan, N.-T. Nguyen, C. Yang, P. Joseph, et al., « Capillary Filling in Closed End Nanochannels », *Langmuir* **26**(16), 13251-13255 (2010).
- [147] A. Han, G. Mondin, N. G. Hegelbach, N. F. de Rooij, et al., « Filling kinetics of liquids in nanochannels as narrow as 27 nm by capillary force », *Journal of Colloid and Interface Science* **293**(1), 151-157 (2006).
- [147] J. M. Oh, T. Faez, S. Beer, et F. Mugele, « Capillarity-driven dynamics of water-alcohol mixtures in nanofluidic channels », *Microfluidics and Nanofluidics* **9**(1), 123-129 (2009).
- [148] V. N. Phan, P. Joseph, L. Djeghlaf, A. E. D. Allouch, et al., « Capillary Filling in Nanochannels — Modeling, Fabrication, and Experiments », *Heat Transfer Engineering* **32**(7-8), 624-635 (2011).
- [149] N. R. Tas, P. Mela, T. Kramer, J. W. Berenschot, et al., « Capillarity Induced Negative Pressure of Water Plugs in Nanochannels », *Nano Letters* **3**(11), 1537-1540 (2012).
- [151] N. R. Tas, J. Haneveld, H. V. Jansen, M. Elwenspoek, et al., « Capillary filling speed of water in nanochannels », *Applied Physics Letters* **85**(15), 3274 (2004).

- [152] Florent Gardillou, « Etude et réalisation de structures hybrides actives/passives en optique intégrée sur verre », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2005).
- [153] CETAMA, *Statistique appliquée à l'exploitation des mesures*, 2^e éd., Masson (1986).
- [153] Comité commun pour les guides en métrologie, *Vocabulaire international de métrologie - Concepts fondamentaux et généraux et termes associés*, 3^e éd. (2012).
- [155] L. A. Currie, « Detection and quantification limits: basic concepts, international harmonization, and outstanding ("low-level") issues », *Applied Radiation and Isotopes* **61**(2-3), 145-149 (2004).
- [155] M. W. Pruessner, T. H. Stievater, et W. S. Rabinovich, « Integrated waveguide Fabry-Perot microcavities with silicon/air Bragg mirrors », *Optics Letters* **32**(5), 533-535 (2007).
- [157] R. Siebert et J. Müller, « Infrared integrated optical evanescent field sensor for gas analysis: Part I: System design », *Sensors and Actuators A: Physical* **119**(1), 138-149 (2005).
- [157] A. Densmore, S. Janz, R. Ma, J. H. Schmid, et al., « Compact and low power thermo-optic switch using folded silicon waveguides », *Optics Express* **17**(13), 10457-10465 (2009).
- [158] TEEM PHOTONICS COMPAGNY, <www.teemphotonics.com>
- [160] L. Lewin, « Radiation from Curved Dielectric Slabs and Fibers », *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **22**(7), 718-727 (1974).
- [160] E. A. J. Marcatili, « Bends in optical dielectric guides », *The Bell System Technical Journal* **48**(7), 2103-2132 (1969).
- [162] M. Heiblum et J. Harris, « Analysis of curved optical waveguides by conformal transformation », *IEEE Journal of Quantum Electronics* **11**(2), 75-83 (1975).
- [162] D. Bucci, B. Martin, et A. Morand, « Application of the three-dimensional aperiodic Fourier modal method using arc elements in curvilinear coordinates », *Journal of the Optical Society of America, A* **29**(3), 367-373 (2012).
- [163] E. Silberstein, P. Lalanne, J.-P. Hugonin, et Q. Cao, « Use of grating theories in integrated optics », *Journal of the Optical Society of America, A* **18**(11), 2865-2875 (2001).
- [164] R. C. Gauthier et C. Ross, « Theoretical and experimental considerations for a single-mode fiber-optic bend-type sensor », *Applied Optics*, **36**(25), 6264-6273 (1997).
- [165] R. B. Schoch, J. Han, et P. Renaud, « Transport phenomena in nanofluidics », *Review of Modern Physics* **80**(3), 839-883 (2008).
- [167] V.-N. Phan, C. Yang, et N.-T. Nguyen, « Analysis of capillary filling in nanochannels with electroviscous effects », *Microfluidics and Nanofluidics* **7**(4), 519-530 (2009).
- [168] M. Wang, C.-C. Chang, et R.-J. Yang, « Electroviscous effects in nanofluidic channels », *The Journal of Chemical Physics* **132**(2), 024701 (2010).
- [169] Nicolas Godon, « Rapport technique DEN », Communication personnelle (diffusion restreinte) C. Jegou M. Tribet DEN/MAR/DTCD/SECM/RT/2012/01, CEA, p. 248-254 (2012).

- [169] L. Chomat, « Compréhension de l'altération à long terme des colis de verre R7T7 : étude du couplage chimie transport dans un milieu fissuré », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2008).
- [171] M. I. Ojovan, A. Pankov, et W. E. Lee, « The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses », *Journal of Nuclear Materials* **358**(1), 57-68 (2006).

RESUME

La volonté actuelle de réduire les risques environnementaux et humains amène les chercheurs à trouver de nouvelles solutions de traitement-recyclage poussé des combustibles usés. Dans le but de réduire les volumes d'effluents qu'elle génère, ses temps de réponse et son coût, la miniaturisation de l'analyse chimique en ligne constitue l'un des principaux enjeux de ces recherches. Dans ce contexte, le présent manuscrit traite de la conception, du dimensionnement, de la fabrication et de la caractérisation d'un capteur spectrophotométrique intégré sur verre borosilicate, pour l'analyse des cations radioactifs. Le dispositif, nommé « guide à nanocanal », est réalisé à l'aide des techniques de gravure sèche par plasma et d'échange d'ions. Il contient un cœur ruban surmonté d'un canal de (100 ± 10) nm de profondeur et d'un cœur plan, et permet la propagation d'un mode hybride optimisant ainsi l'interaction fluide/onde guidée sur un large domaine de longueurs d'ondes. Des mesures spectrales d'une solution de nitrate de néodyme en milieu nitrique peu acide (pH 2) et un traitement statistique ont permis de démontrer une limite de détection minimale en terme de coefficient d'absorption de $(3,7 \pm 0,9) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ sur une longueur de $(3,70 \pm 0,05)$ cm et un volume de seulement (7 ± 3) nL. Une structure permettant d'augmenter la longueur d'interaction et donc de diminuer la limite de détection est proposée en perspectives de ce travail, de même qu'une étude préliminaire pour l'utilisation du dispositif en milieu actif.

Mots clés : Analyse chimique, actinides, lanthanides, spectrophotométrie, optique intégrée, échange d'ions, microfluidique, nanofluidique.

ABSTRACT

The current will of reducing environment and human hazards has led the scientists to imagine new solutions for nuclear waste reprocessing. Miniaturized online chemical analysis of industrial processes has in particular an important role to play to reduce effluent volumes, response times and costs. In this context, we present the design, fabrication and characterization of an integrated spectrophotometric sensor on glass for chemical analysis of radioactive cations. The device is called a "nanochannel waveguide" and is fabricated by reactive ion etching and ion exchange on glass. It is made of two borosilicate glass wafers bonded together. The first one contains a strip core and the second one a (100 ± 10) nm deep nanochannel and a slab core. It allows the propagation of a hybrid mode, optimizing the fluid/guide wave interaction on a large wavelength range. Spectrometric measurements of a neodymium nitrate in nitric acid (pH 2) followed by statistical treatment have led to a limit of detection in terms of absorption coefficient of $(3.7 \pm 0.9) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ for a device length of (3.70 ± 0.05) cm and fluid volume as low as (7 ± 3) nL. A structure allowing to increase the interaction length and therefore further decrease the detection limit has been proposed as an outlook of this work, and a preliminary study for use in a nuclear environment has been performed.